

i

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE TRANSPORTE EM
MONOCRISTAIS DOS SUPERCONDUTORES DOPADOS COM
ELÉTRONS $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Nd, Sm, Pr)**

Marcio Calixto de Andrade

Orientador : Professor Sergio Moehlecke

Co-Orientador : Professor M. Brian Maple

*ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO MÁRCIO CALIXTO
DE ANDRADE E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA
05/08/93 Sergio Moehlecke*

**Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Física**

UNICAMP

Julho 1993

**Esta tese contou com o apoio financeiro do CNPq, CAPES, FAPESP, UNICAMP
e U. S. Dep. of Energy under Grant No. DE-FG03-86ER45230**

RESUMO

Os supercondutores de alta temperatura crítica dopados elétrons $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Pr}$) foram investigados frente as suas propriedades magnéticas e de transporte. O trabalho foi conduzido principalmente em amostras monocristalinas para o qual foi desenvolvido um procedimento de crescimento de monocristais de alta qualidade utilizando-se do método de fluxo. Constatou-se que a variação da temperatura crítica nestas amostras é alcançada principalmente através do processo de oxi-redução dado que a fase supercondutora é formada possivelmente em uma região restrita de composição do dopante Ce. Uma ênfase maior foi dada ao estudo da linha de irreversibilidade e, a linha H-T obtida através de medidas de magnetoresistência. Mostramos que apesar das semelhanças do comportamento das curvas de magnetoresistência com os supercondutores convencionais (BCS), a linha H-T extraída de medidas magnetoresistivas não parece representar o verdadeiro comportamento do campo crítico superior $H_{c2}(T)$. Mostramos também, utilizando um procedimento de escalonamento, que a linha de irreversibilidade obedece um comportamento que parece ser comum a todos os supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica. Por último, descobrimos pela primeira vez um comportamento reentrante em supercondutores de alta temperatura crítica o qual parece ser causado pelo ordenamento antiferromagnético dos íons de Nd^{3+} .

ABSTRACT

The magnetic and transport properties of the electron-doped high temperature superconductors, $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}$), were investigated. A significant part of the study was conducted with single crystal samples. For this purpose a process for growing high quality single crystal using the flux method was developed. We observe that the superconducting phase is possibly formed for a restricted range of Ce composition, therefore the variation on the superconducting transition temperature of these samples is mainly due to the oxygen reduction process. A special emphasis was given to the study of the irreversibility line and the H-T line extracted from magnetoresistance measurements. We show that despite the similarities in the behavior of the magnetoresistance curves with the conventional (BCS) superconductors, the H-T line obtained from these measurements seems not to represent the real $H_{c2}(T)$. We show that the irreversibility line obeys a scaling relation that seems to be a common property of all high temperature superconductors. Finally, we show for the first time a reentrant behavior in high T_c superconductors that seems to be related with the antiferromagnetic ordering of the Nd^{3+} ions.

AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos aos meus orientadores, Professor Sergio Moehlecke, não somente pela orientação mas também pelas oportunidades que me proporcionou, e pela amizade.

Ao Professor M. Brian Maple, pela confiança em mim depositada e pelos exemplos de profissionalismo e dedicação.

Aos integrantes do grupo do Professor Maple e seu suporte técnico, Nancy, Donna e Cheryl.

A inestimável amizade de Yacine Dalichaouch, com o qual aprendi muito e não somente física.

Aos amigos e companheiros de trabalho Piero Visani, Peter Allenspach e Renato Jardim pelas valiosas discussões e pelas horas de lazer.

A todo pessoal técnico da Universidade da Califórnia, San Diego em particular a George e Allan da oficina eletrônica que me ajudaram muito na construção do efeito Hall.

Aos amigos que fiz em La Jolla em especial ao Marcelo, Lú, Vagner e Patti por tornarem a vida lá fora mais amena.

À secretaria de pós-graduação, Maria Ignes, Cidinha e Armando pelo disposição de ajudar em todos os momentos.

Ao professor Cylon Gonçalves da Silva, Suely Ortale e Aduzinda pelo incentivo e apoio.

Finalmente, aos meus Pais, pelo carinho; aos meus irmãos e irmã por quase sempre me entenderem e, a meu afilhado e as minhas sobrinhas, que tornaram minha vida mais alegre.

A Cláudia, pelo amor.

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Estrutura cristalina para (a) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (fase T'), (b) $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (fase T) e (c) $Nd_{2-x-z}Ce_xSr_zCuO_4$ (fase T*). | 4 |
| Figura 1.1 - Diagrama de fase para $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ | 15 |
| Figura 1.2 - Espectro de difração (θ - 2θ) para pó obtido a partir de monocristais de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4-y$ selecionados de duas diferentes preparações (a) a partir de uma razão solvente/soluto 4:1 e (b) a partir de uma razão solvente/soluto 8:1..... | 18 |
| Figura 1.3 - A fotografia mostra cristais que cresceram perpendicularmente ao fundo do cadinho..... | 20 |
| Figura 1.4 - Espectro de difração de raios-x para o monocristal $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4-y$ | 21 |
| Figura 1.5 - Distribuição de cristais com diferentes valores de Ce para duas diferentes preparações iniciais em $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4-y$ (a) composição inicial $x = 0.08$ (b) $x = 0.15$ | 24 |
| Figura 1.6 - Monocristal selecionado para medidas de resistividade elétrica de 4 pontas.. | 26 |
| Figura 1.7 -Transições supercondutoras para cristais de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4-y$ para $x = 0.15$, 0.16 e 0.17 (a) Transições resistivas (b) Transições magnéticas..... | 28 |
| Figura 1.8 - Transições resistivas para um cristal de $Nd_{1.84}Ce_{0.16}CuO_4-y$ em função do tempo de tratamento térmico..... | 29 |
| Figura 1.9 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para um cristal de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4-y$, com um campo magnético aplicado de 1kOe. | 30 |
| Figura 1.10 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para um cristal de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4-y$, com um campo magnético aplicado de 1kOe. O detalhe mostra a susceptibilidade magnética a baixas temperaturas mostrando um pico na curva que corresponde ao ordenamento antiferromagnético dos íons de Sm abaixo de $T \approx 5.7$ K. | 31 |
| Figura 1.11 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para um cristal de $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4-y$, com um campo magnético aplicado de 1kOe. | 32 |
| Figura 3.1 - Curvas de magnetização dc resfriadas com campo (FC) e sem campo (ZFC) para a amostra de grãos alinhados com H_{llc} com $H = 10$ Oe. | 43 |
| Figura 3.2 - Linha de irreversibilidade para a amostra de grãos alinhados em escala logarítmica de H em função de $1-T^*/T_c$ (a) Para campos magnéticos paralelos ao eixo c (b) para campos perpendiculares ao eixo c..... | 45 |

- Figura 3.3 - Linha de irreversibilidade para monocristal de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ em escala logarítmica de H em função de $1-T^*/T_c$ para campos magnéticos paralelos ao eixo c do cristal.46
- Figura 3.4 - Curvas de resistência ρ em função da temperatura T para monocristal de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. (a) Para campos magnéticos paralelos ao eixo c do cristal (b) para campos perpendiculares ao eixo c do cristal.48
- Figura 3.5 - Campo crítico superior para o monocristal de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ extraído a partir dos dados da Figura 3.4 em escala logarítmica de H_{c2} em função de $1-T/T_c$ (a) para campos paralelos ao eixo c do cristal (b) para campos perpendiculares ao eixo c do cristal.49
- Figura 3.6 - Campo crítico superior, linha de irreversibilidade e campo crítico determinado a partir de WHHM. Os valores para a linha de irreversibilidade estão multiplicados por um fator de 10.52
- Figura 3.7 - Gráfico log-log de H_R versus $1-T/T_c$ para as amostras policristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ com $0 \leq x \leq 0.55$54
- Figura - 3.8 Gráfico log-log de $H_R(T)$ normalizado pelo valor $H^\dagger(x)$ obtido a partir do procedimento de escalonamento aplicado para as amostras policristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ com $0 \leq x \leq 0.55$56
- Figura - 3.9 Gráfico log-log de $H_R(T)$ e $H_M(T^*)$ normalizado pelo valor $H^\dagger(x)$ obtido a partir do procedimento de escalonamento aplicado para as amostras de grãos alinhados, um monocristal (do item anterior) e um terceiro monocristal cujos dados foram obtidos da referência [5]60
- Figura - 3.10 Gráfico log-log de $H_c(T)$ normalizado pelo valor $H^\dagger(x)$ obtido a partir do procedimento de escalonamento aplicado em um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ da referência [7].....61
- Figura - 3.11 Gráfico log-log de $H_M(T)$ normalizado pelo valor $H^\dagger(x)$ obtido a partir do procedimento de escalonamento aplicado para um monocristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ da referência [8].62
- Figura 3.12 - Gráfico log-log de todos os dados das figuras 3.8, 3.9, 3.10 e, 3.11.....63
- Figura 3.13 - Resistividade normalizada em função da temperatura para 4 monocristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ com diferentes concentrações de Ce e temperatura crítica T_c66
- Figura 3.14 - Comportamento da resistividade do estado normal para as 4 amostras da figura 3.9. (a) $T_c \approx 19\text{K}$, (b) $T_c \approx 14\text{K}$, (c) $T_c \approx 11\text{K}$, (d) $T_c \approx 7\text{K}$67
- Figura 3.15 - Resistividade elétrica ρ em função da temperatura T para o monocristal com $T_c \approx 19\text{K}$ em campo magnético aplicado de até 6T (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo c69

Figura 3.16 - Resistividade elétrica ρ em função da temperatura T para o monocristal com $T_c \approx 14\text{K}$ em campo magnético aplicado de até 6T (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo c 70

Figura 3.17 - Resistividade elétrica ρ em função da temperatura T para o monocristal com $T_c \approx 11\text{K}$ em campo magnético aplicado de até 6T (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo c 71

Figura 3.18 - Resistividade elétrica ρ em função da temperatura T para o monocristal com $T_c \approx 7\text{K}$ em campo magnético aplicado de até 6T (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo c 72

Figura 3.19 - Campo magnético aplicado normalizado H/H_0 vs temperatura reduzida T/T_c para cristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ para campo de até 6 T (a) Paralelo e, (b) perpendicular ao eixo c dos cristais. H_0 é o campo magnético extrapolado até $T = 0$ e T_c é a temperatura crítica a campo zero. 76

Figura 3.20 - Gráficos log-log do campo magnético aplicado H vs $1-T/T_c$ para monocristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ para campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c . As linhas sólidas são 77

Figura 3.21 - Resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes correntes aplicadas para o cristal de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ com $T_c \approx 7\text{K}$. O detalhe mostra os efeitos no pico que aparece antes da transição supercondutora. 79

Figura 3.22 - Resistividade elétrica ρ versus temperatura T para um campo magnético aplicado de $H = 1.4\text{ kOe}$ para o cristal de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ com $T_c \approx 7\text{K}$. A corrente aplicada foi variada entre 30 mA e 400mA..... 80

Figura 3.23 - Curvas isotérmicas de resistividade elétrica ρ versus densidade de corrente J para o monocristal com $T_c \approx 7\text{K}$ 81

Lista de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Compostos dopados com elétrons até a presente data..... | 5 |
| Tabela 1.1 - Condições otimizadas de crescimento para cristais de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ | 22 |
| Tabela 3.1 - Temperatura crítica T_c , expoente m para a equação 3.1, temperatura reduzida T^*/T_c (linha de irreversibilidade) ou T/T_c (campo crítico superior), e campo magnético H no qual m muda de valor. Resultados para as amostras de grãos alinhados e monocristais de $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ | 50 |
| Tabela 3.2 - Temperatura de transição supercondutora T_c , comprimento de penetração λ (ref. [e]), o campo $H_{\uparrow}(x)$ para o qual ocorre a mudança de coeficiente m na eq. 3.1, e valores de x para $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.97}$. A incerteza em $H_{\uparrow}(x)$ é o desvio padrão da interpolação dos dados para a eq. 3.1. | 57 |
| Tabela 3.3 - Parâmetros do estado normal e do estado supercondutor para os monocristais $Y_{1-x}Ce_xCuO_{4-y}$ | 75 |
| Tabela 3.4 - Temperatura crítica T_c , expoente m para a equação 3.1, temperatura reduzida T/T_c e campo magnético H para os quais o valor do coeficiente m muda para as amostras de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ | 78 |

Índice

| | |
|--|----|
| Introdução..... | 1 |
| Referências..... | 9 |
| | |
| Capítulo I - Preparação de amostras..... | 12 |
| Introdução..... | 12 |
| I.1 - Monocristais..... | 12 |
| I.2 - Policristais..... | 33 |
| I.3 - Policristais alinhados..... | 34 |
| Referências..... | 36 |
| | |
| Capítulo II - Procedimentos Experimentais..... | 37 |
| Resistividade Elétrica..... | 37 |
| Magnetização..... | 38 |
| II.3 - Raios -x..... | 40 |
| II.4 - Microanálise..... | 40 |
| | |
| Capítulo III - Resultados e Discussão..... | 41 |
| Introdução..... | 41 |
| III.1 - O Sistema $\text{Sm}_{2-x}\text{CexCuO}_{4-y}$ | 41 |
| III.1.1 A linha de irreversibilidade..... | 42 |
| III.1.2 Campo Crítico Superior H_{c2} (T)..... | 47 |
| III.2 - O sistema $\text{Y}_{1-x}\text{PrxBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ | 53 |
| III.3 - O sistema $\text{Nd}_{2-x}\text{CexCuO}_{4-y}$ | 66 |
| Referências..... | 86 |
| | |
| Capítulo IV - Considerações Finais..... | 88 |

Introdução

A descoberta de que a supercondutividade ocorria no sistema $\text{La}_2\text{BaCuO}_4$ por Bednorz e Müller [1] em 1986, deu origem a uma nova e empolgante era na supercondutividade.

As possibilidades de aplicações tecnológicas destes materiais e a ausência de uma descrição teórica detalhada capaz de explicar a origem e mecanismos da supercondutividade têm tomado o estudo destes materiais tanto do ponto de vista acadêmico quanto de aplicação, uma área de grande interesse científico e que tem gerado um volume de pesquisa poucas vezes visto na história. Em pouco tempo a temperatura crítica de 35 K em $\text{La}_2\text{BaCuO}_4$ foi elevada para 92 K no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2]. Em seguida, surgiram outras famílias com temperaturas críticas ainda mais altas, como o caso dos compostos a base de bismuto [3] com $T_c \approx 110$ K e a base de Pb [4] com $T_c \approx 125$ K. Ainda recentemente, as descobertas continuam a surgir. É o caso do mais novo supercondutor cerâmico descoberto a base de mercúrio [5]. Apesar da semelhança em muitos aspectos com os supercondutores conhecidos até então, os supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica têm muitas características novas, as quais às vezes dificultam e/ou tornam-se um desafio à aplicação tecnologia e às teorias para descrever estes materiais. Podemos citar, por exemplo: 1) A alta temperatura crítica, 2) o pequeno comprimento de coerência (ξ), 3) enormes campos críticos H_{c2} , 4) a granularidade, que associada ao pequeno comprimento de coerência limita a corrente crítica, 5) grande anisotropia das grandezas físicas, devido à estrutura de camadas da qual consistem estes materiais.

Em 1989 essa situação tornou-se ainda mais desafiadora, quando foram descobertos [6] supercondutores cerâmicos, cujos portadores de cargas responsáveis por induzir a supercondutividade acredita-se serem elétrons ao invés de buracos [8]. Até então, todos os supercondutores a base de óxidos de cobre tinham, como portadores de cargas, os buracos. Esta descoberta tornou a revolucionar este campo já tão rico. Naturalmente, uma teoria

microscópica que pretenda explicar o mecanismo da supercondutividade nestes sistemas deve, certamente, levar em conta a natureza dos portadores de carga.

Embora tenha-se observado uma quantidade muito grande de pesquisa nestes supercondutores cerâmicos, muitas questões fundamentais permanecem sem resposta. Dentre estas, destaca-se o estado misto, o qual tem se mostrado bastante diferente dos supercondutores convencionais (tipo BCS) [7] ou, talvez, algumas destas diferenças se devam às próprias propriedades características destes materiais que têm magnificado os efeitos. As características dos supercondutores cerâmicos acima mencionadas, contribuem para esta situação, pois aumentam os efeitos de movimento de fluxo e provocam flutuações termodinâmicas do parâmetro de ordem [9]. Esses efeitos são evidentes no plano H-T dos supercondutores cerâmicos, cujas regiões e suas fronteiras ainda não estão tão bem definidas quanto nos supercondutores convencionais, nos quais define-se, razoavelmente, uma separação entre o estado normal, estado misto e, o estado Meissner [10].



O estado misto nos supercondutores de alta temperatura crítica com estrutura de camadas é muito rico, ocorrendo uma série de fenômenos que ainda não foram completamente esclarecidos, e que podem ter origens bastante variadas. Entre elas, destaca-se a existência de uma chamada linha de irreversibilidade [11], situada abaixo de H_{c2} , que separa uma região na qual os vórtices se movem de modo reversível, de outra onde este movimento é irreversível. Até o momento, a natureza da linha de irreversibilidade e sua interpretação permanecem objeto de discussão. Algumas possíveis interpretações têm sido dadas em termos de movimento de fluxo através de um processo termicamente ativado [12] e, fusão da rede de fluxóides [13]. Também foi levantada a possibilidade da existência de uma nova fase termodinâmica no estado misto, provocada por desordem, chamada de vórtices vítreos [14]. Outras questões, como quanto ao mecanismo de aprisionamento ser uma propriedade intrínseca (devido à estrutura de camadas, por exemplo) ou extrínseca (devido à preparação de amostras) ou ambos, ainda não foram completamente esclarecidas. Além disso, complica-se a determinação do campo crítico superior

pois, os efeitos do movimento dissipativo das linhas de fluxo [15] e de flutuações do parâmetro de ordem [16], dificultam a obtenção de informações sobre o comportamento do campo crítico através de medidas convencionais de magnetoresistência $R(T,H)$ e magnetização dc para estes materiais¹. Desta forma, a natureza e dependência do campo crítico superior com a temperatura, a qual contém importantes informações sobre a origem da supercondutividade, convencional ou não, fica comprometida. A determinação da dependência do campo crítico superior com a temperatura e da linha de irreversibilidade, têm sido amplamente investigadas nos supercondutores dopados com buracos, em contraste com os supercondutores dopados com elétrons, que sofrem a falta de um estudo sistemático nestes temas.

Os compostos dopados com elétrons formam uma classe de materiais supercondutores bastante interessante a ser estudada. Estes compostos formam-se na estrutura do K_2NiF_4 e a supercondutividade é induzida através da dopagem com elétrons no composto Ln_2CuO_4 (Nd, Sm, Pr, Eu) [8], enquanto que a dopagem por buracos (Ba, Sr) no composto La_2CuO_4 foi inicialmente responsável pela descoberta da supercondutividade nos compostos a base de óxidos de cobre. A supercondutividade nos compostos dopados com elétrons pode ser induzida após a remoção de uma pequena quantidade de oxigênio, nunca maior que 2%. No total, foram sinterizados até então, dez diferentes compostos, cujos portadores de cargas são elétrons; estes estão mostrados na Tabela 1.

Além do fato de os portadores de cargas neste sistema serem elétrons, existem outras diferenças entre este sistema e os dopados com buracos. Inicialmente, uma comparação das estruturas cristalográficas destes materiais mostra a ausência de um oxigênio apical nos compostos dopados com elétrons, contrastando com os compostos dopados com buracos, onde o oxigênio apical faz parte de um octaedro ($La_{2-x}Sr_xCuO_4$) ou pirâmide ($YBa_2Cu_3O_{6,97}$) junto com planos de CuO. A Figura 1 mostra, comparativamente, estas estruturas cristalinas. Uma outra característica que difere estes dois tipos de compostos, refere-se ao comportamento das

¹ Por exemplo, nota-se o arredondamento das curvas de magnetização e resistividade durante as transições e o alargamento das transições quando sob influência de campo magnético.

 Cu
 Oxigenio

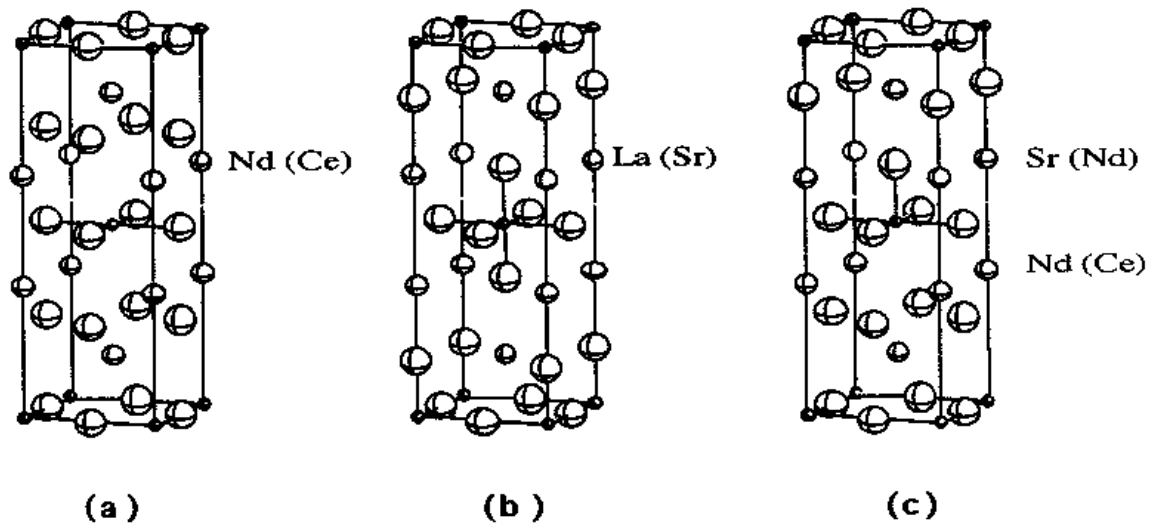


Figura 1 - Estrutura cristalina para (a) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (fase T'), (b) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (fase T) e (c) $\text{Nd}_{2-x-z}\text{Ce}_x\text{Sr}_z\text{CuO}_4$ (fase T^*).

Tabela 1 - Compostos dopados com elétrons até a presente data.

1. $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$; $x \approx 0.15$; $y \approx 0.02$

| Ln | M | T_c Onset(K) | Referência |
|----|----|----------------|------------|
| Pr | Ce | 22 | 6 |
| Nd | Ce | 24 | 6 |
| Sm | Ce | 19 | 6 |
| Eu | Ce | 13 | 28 |
| Pr | Th | 23 | 28 |
| Nd | Th | 19 | 25 |
| Sm | Th | 7 | 24 |

2. $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-x-y}\text{X}_x$

| Ln | X | T_c Onset(K) | Referência |
|----|---|----------------|------------|
| Nd | F | 27 | 29 |

3. $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_{4-y}$; $x + z \approx 0.15$

| Ln | M | M' | T_c Onse(K) | Referência |
|----|----|----|---------------|------------|
| Nd | Ce | Ga | 25 | 30 |
| Nd | Ce | In | 25 | 31 |

transições resistivas na presença de campo magnético aplicado, $R(T,H)$. As transições nos compostos dopados com elétrons permanecem estreitas e deslocam-se paralelamente até baixas temperaturas. Comportamento como este não se observa para os compostos dopados com buracos. Para estes últimos, as transições resistivas sofrem considerável alargamento [17] e acredita-se [18-20] que este alargamento é devido a efeitos dissipativos como "flux flow" e efeitos de flutuação. Desta forma, o fato dos compostos dopados com elétrons não apresentarem nenhum alargamento, pode indicar que nestes compostos os efeitos acima mencionados não estão presentes ou são minimizados.

Nos compostos dopados com elétrons, a resistividade do estado normal, além de exibir uma substancial anisotropia ($\rho_c/\rho_{ab} \approx 2.5$), não tem uma dependência linear com a temperatura, mas sim uma dependência em T^2 para temperaturas até aproximadamente 200 K [21]. Este comportamento, além de ser diferente da dependência linear dos compostos dopados com buracos, está consistente com a teoria de "Fermi-liquid" para espalhamento elétron-elétron [22]. Esta dependência da resistividade com T^2 até temperaturas onde o espalhamento elétron-fonon é, em geral, o fator dominante, ainda não foi observada para outros materiais supercondutores de alta temperatura crítica. Este fato é, também, bastante intrigante, pois de acordo com a teoria de um líquido de Fermi de Landau [22], esta dependência com T^2 é específica de um sistema tridimensional. Uma outra característica está relacionada ao fato dos supercondutores dopados com elétrons serem supercondutores magnéticos. A temperatura de Néel para os íons de terra rara (Nd, Sm) está bem próxima da baixa temperatura crítica de transição destes compostos. O efeito do ordenamento magnético na supercondutividade, se existir, pode então se manifestar através de medidas de resistividade ou magnetização. Manifestações deste tipo, como a interação entre ordenamento magnético e supercondutividade, já foram observadas anteriormente em outros sistemas sem planos de cobre [23]. Outras situações que tornam este sistema interessante é o fato de se poder variar a temperatura crítica em uma ordem de magnitude através de variação na dopagem. Por exemplo, o sistema $\text{Sm}_{1.85}(\text{Ce}_{0.15-x}\text{Th}_x)\text{CuO}_{4-y}$ tem $T_c = 19.3$ K para $x = 0$ e $T_c = 1.9$ K para $x = 0.15$ [24]. Finalmente, investigar a simetria qualitativa existente quando se dopa os planos de CuO_2 com buracos ou elétrons, levando o composto dopado Ln_2CuO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{e Eu}$) a passar de isolante a metálico, juntamente com os outros fatores mencionados acima, pode levar a caminhos para uma melhor compreensão ou gerar novas teorias para os supercondutores de alta temperatura crítica.

Neste trabalho investigamos as propriedades magnéticas e de transporte em monocristais do supercondutor dopado com elétrons $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Pr}$) bem como, em amostras policristalinas alinhadas magneticamente do mesmo sistema e outras famílias. Em

particular, foi dado ênfase ao estudo da linha de irreversibilidade e a dependência com a temperatura do que por enquanto denominamos de H_{c2} .

Neste trabalho, grande ênfase e esforço foram dedicados à preparação de amostras monocristalinas, que são uma valiosa ferramenta no estudo da física do estado sólido, pois permitem, entre outras coisas, estudar a anisotropia das propriedades isolando as contribuições e influências das fronteiras de grãos nas propriedades físicas dos sistemas. A anisotropia é particularmente importante para os supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica devido à sua estrutura de camadas, com os planos de cobre sendo os responsáveis pela supercondutividade. Para o caso do sistema dos supercondutores dopados com elétrons, além da anisotropia, o efeito das fronteiras de grãos é um fator de forte influência nas propriedades físicas destes materiais. Este efeito é claramente ilustrado pela dependência com a temperatura do estado normal da resistividade elétrica, cujo coeficiente $(1/\rho)d\rho/dT$ é negativo para policristais [25] e positivo para monocristais [26]. Isto sugere que as fronteiras de grãos das amostras policristalinas não são metálicas e controlam a dependência com a temperatura da resistividade do estado normal nestas amostras [27]. Veremos que a primeira grande conquista deste trabalho foi o desenvolvimento de um processo de crescimento de monocristais de supercondutores dopados com elétrons de uma maneira reproduzível. Em seguida, estudamos a linha de irreversibilidade e a determinação do "campo crítico superior" em amostras monocristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Os resultados obtidos são comparados com um policristal de grãos alinhados magneticamente, também de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Posteriormente, para efeitos de comparação com o sistema dopado com elétrons, estendemos o estudo sobre a linha de irreversibilidade para o sistema dopado com buracos $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$. Por último, fazemos um estudo da magnetoresistência para monocristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$.

Dentre as principais observações realizadas neste trabalho mostra-se que a determinação da linha H-T através de medidas de resistividade elétrica, não corresponde a linha de irreversibilidade nem à $H_{c2}(T)$ mas a uma situação intermediária. Mostramos também,

utilizando um procedimento de escalonamento, que os diversos tipos de medidas (magnetoresistência, e susceptibilidade magnética ac e dc) utilizados para extrair a dependência do campo magnético H com a temperatura T , possuem a mesma dependência em H e T da linha de irreversibilidade com a presença de um joelho nesta curvas, o que pode ser uma característica intrínseca dos supercondutores de alta temperatura crítica. Por último, discutimos a possibilidade da existência da interação entre supercondutividade e magnetismo nestes sistemas dopados com elétrons.

Parte dos resultados e suas interpretações aqui apresentados estão baseados principalmente nas seguintes publicações, das quais sou autor ou co-autor: (1) "Anomalies in the irreversibility line and upper critical field of the electron-doped superconductors $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ " *Physica C* **184** (1991) 378, (2) "Determination of the upper critical field of the electron-doped superconductor $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ " *Phys. Rev. B* **46** (1992) 14290 Rapid Communication, (3) "Evidence for Scaling Invariance and Universality of the Irreversibility Line of High Temperature Superconductors", *Phys. Rev. Lett.* **26** (1992) 3812, (4) Magnetoresistivity study of single crystals of the electron doped compound $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ *Phys. Rev. B* (submitted). Desta forma, os resultados são apresentados de uma maneira cronológica obedecendo, em geral, às conclusões obtidas na época das respectivas publicações. Todavia, durante as discussões, apresentamos outras opções para a interpretação dos resultados, as quais surgiram posteriormente às publicações citadas acima.

Referências

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z.Phys. **B64** (1986) 189.
2. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. GAO, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 408.
3. C. W. CHu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, and Y. Y. Xue, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 941.
4. Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almason, J. Estrada, T. Datta, and R. J. Matson, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 937.
5. A. Schilling et al., Nature **363** (1993) 56.
6. Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Nature **337** (1989) 345.
7. Veja, por exemplo, D. J. Bishop, P. L. Gammel and D. A. Huse, Scientific American, 48, February 1993.
8. A natureza dos portadores de cargas nestes composto foi estabelecida com medidas de efeito hall, veja por exemplo, H. Tagaki, S. Uchida, and Y. Tokura, Nature **338** (1989) 635.
9. Veja, por exemplo, D. J. Bishop, P. L. Gammel, D. A. Huse, C. A. Murray, Science **255** (1992) 165.
10. Recentemente observou-se no plano H-T dos supercondutores tipo BCS uma linha de irreversibilidade como a dos supercondutores cerâmicos, veja por exemplo C. Rossel, E. Sandvold, M. Sergent, R. Chevrel, and M. Potel, Physica C **165** (1990) 233.
11. K. A. Müller, M. Takashige, and J. G. Bednorz, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1143.
12. Y. Yeshurum and A. P. Malozemoff, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2202.
13. P. L. Gammel, L. F. Scheemeyer, J. V. Waszczak, D. Bishop, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1666.
14. M. P. A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 1415.
15. S. Kambe, M. Naito, K. Kitazawa, I. Tanaka, and H. Kojima, Physica C **160** (1989)

283.

16. U. Welp, S. Flesher, W. K. Kwak, R. A. Klemm, V. M. Vinokur, J. Downey, B. Veal, and G. W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 3180.
17. Veja, por exemplo, Y. Iye, T. Tamegai, H. Takeya, and H. Takei, in *Superconducting Materials*, edited by S. Nakajima and H. Fukuyama, *Jpn. J. Appl. Phys. Series I (Publication Office, Japanese Journal of Applied Physics, Tokyo, (1988), p. 46.*
18. Y. Yeshurum and A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. Lett.* **60**, (1988).2202
19. S. Kambe, M. Naito, K. Kitazawa, I. Tanaka, and H. Kojima, *Physica C* **160**, (1989) 283 .
20. U. Welp, S. Flesher, W. K. Kwak, R. A. Klemm, V. M. Vinokur, J. Downey, B. Veal, and G. W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* **67**, (1991) 3180.
21. Y. Dalichaouch, C. L. Seaman, C. C. Almasan, M. C. de Andrade, H. Iwasaki, P. K. Tsai and M. B. Maple, *Physica B* **171**, (1991) 308.
22. L. Landau and I. Pomeranchuk, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **7** (1937) 379
 Veja, por exemplo, *Superconductivity in ternary compounds II*, edited by M. B. Maple and Ø. Fisher (Springer-Verlag, New York, 1982).
24. E. A. Early, N. Y. Ayoub, J. Beille, J. T. Markert, C. L. Seaman, and M. B. Maple, *Physica C* **170**, (1990) 211.
25. J. T. Markert, E. A. Early, T. J. Bjornhom, S. Ghamati, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman and M. B. Maple, *Physica C* **158** (1989) 178.
26. Y. Hidaka and M. Suzuki, *Nature* **338** (1989) 635; Y. Dalichaouch, B. W. Lee, C. L. Seaman, J. T. Markert and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, (1990) 599.
27. E. A. Early, C. C. Almasan, R. F. Jardim, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**(1993)433.
28. J. T. Markert and M. B. Maple, *Solid State Commun.* **70** (1989) 145.
29. A. C. W. P. James, S. M. Zahurak, and D. W. Murphy, *Nature* **338** (1989) 240.

30. M. B. Maple, N. Y. Ayoub, J. Beille, T. Bjørnholm, Y. Dalichaouch, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, G. Nieva, L. M. Paulius, I. K. Schuller, C. L. Seaman, and P. K. Tsai, *Progress in High Temperature Superconductivity*, Vol. 25, ed. R. Nicolski (World Scientific, Singapore, 1990) p 536.
31. N. Y. Ayoub, C. C. Almasan, E. A. Early, J. T. Markert, and M. B. Maple, *Physica C* **160** (1989) 320.

Capítulo I

Preparação de amostras

Introdução

Neste capítulo apresentaremos inicialmente o procedimento utilizado para a preparação de amostras monocristalinas em compostos dopados com elétrons $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, ($Ln = Nd, Sm, Pr$). Algumas observações importantes relativas à homogeneidade de fase nestas amostras são então apresentadas. Em seguida, descrevemos o procedimento utilizado para preparação de amostras policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.95}$. Por último descrevemos o processo que utilizamos para obter um pseudo monocristal através do alinhamento magnético de grãos.

1.1 - Monocristais

O crescimento de cristais pode ser feito a partir de um sólido, líquido, vapor ou ainda a partir de uma solução. Em cada um destes casos ocorrerá uma transição de fase de um destes estados iniciais para o estado sólido final, o cristal. O método que escolhemos é denominado método de fluxo, que tem por base o crescimento de cristais a partir de uma solução, à altas temperaturas. Utiliza-se de um solvente para dissolver óxidos do material o qual deseja-se crescer cristais. Este fato faz com que este método seja um dos mais utilizados na síntese de novos materiais dado que, em geral, é fácil encontrar um solvente para qualquer material. Embora a flexibilidade seja um forte atrativo, o método de fluxo conta com uma desvantagem com relação aos outros métodos pois, durante o processo, são produzidas muitas impurezas que podem ser incorporadas ao cristal. Estas impurezas são provenientes, principalmente, do fluxo utilizado e podem ser incorporadas à estrutura do cristal de uma forma substitucional ou por inclusões.

Da mesma forma que em outros métodos, é necessário criar uma solução supersaturada que permita a nucleação e crescimento de cristais. No método de fluxo uma das maneiras de se obter a supersaturação é através do resfriamento lento, o que se obtém através do controle da taxa de resfriamento da solução. A nucleação é facilitada se sementes são adicionadas à solução, de forma a agirem como centros de nucleação. Nem sempre, contudo, é possível contar com sementes dos cristais os quais deseja-se crescer, como no nosso caso. Uma das maneiras de se substituir a utilização de sementes, é criar um gradiente de temperatura que favoreça a formação de centros de nucleação. Muitas são as variáveis que controlam o crescimento de cristais no método de fluxo. Para se ter uma noção mais clara de quais são estas variáveis relevantes ao processo, faz-se necessário um estudo termodinâmico do sistema através de seu diagrama de fases.

Para o nosso caso em particular, tratamos inicialmente de garantir a reprodutibilidade do experimento utilizando a sistemática descrita a seguir. Os óxidos de alta pureza ($\geq 99.99\%$) após pesados na composição desejada, eram misturados em um moinho de bolas por um período de 30 minutos, o composto resultante era então calcinado a 900°C durante 12 horas. Posteriormente, o composto era levado ao moinho de bolas novamente por mais 30 minutos e calcinado uma outra vez por 12 horas a 900°C . Antes de levar ao forno, para o processo final de crescimento, o composto, era levado ao moinho de bolas pela última vez por mais 30 minutos. A reprodutibilidade das temperaturas (de crescimento e tratamento térmico) foi obtida utilizando-se um termopar de Pt-PtRh 10% que não oxida, mesmo após a utilização em altas temperaturas. As variações permitidas pelo controlador de temperatura estavam sempre dentro de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ para uma posição fixa dentro do forno. Para o crescimento dos cristais utilizamos um forno da marca Lindberg com temperatura máxima de 1500°C e com controlador programável de temperatura. Os tratamentos térmicos foram feitos em um forno tubular, do mesmo fabricante (Lindberg) , com temperatura máxima de 1100°C e com controlador programável de temperatura que permitia oscilações máximas de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ na temperatura fixada. O

forno tubular permitia o fluxo de gases e este fluxo era detectado e controlado utilizando-se um recipiente com água no qual era possível observar as bolhas produzidas pelo fluxo de gases. O fluxo, ou quantidade de bolhas por minuto, era controlado utilizando-se um fluxômetro o qual permitiu fixar uma taxa de aproximadamente 60 bolhas por minuto.

Em nosso experimento, escolhemos o óxido de cobre como o solvente, por ter sido este utilizado com sucesso desde as primeiras tentativas de se crescer monocristais dos supercondutores cerâmicos. Basicamente, o CuO satisfaz as condições requeridas de um solvente, ou seja, 1) não se deseja que se forme um composto com o soluto e, 2) espera-se que o composto estequiométrico mantenha a estequiometria quando a mistura alcançar a fase líquida, isto ajuda a preservar a homogeneidade final dos cristais crescidos.

Feita a escolha do solvente apropriado, faz-se necessário um estudo sistemático da termodinâmica do composto (soluto + solvente) através do diagrama de fase deste composto. Desta forma, obtivemos da literatura [1] o diagrama de fase para $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_3$ em função do CuO o qual esta reproduzido na Figura 1.1.

Temos neste caso um ponto eutético, portanto, o procedimento a ser seguido consiste em levar o composto à fase líquida e resfriar o sistema até atingir a linha de liquidus. A nucleação e o crescimento dos cristais ocorrem na região entre a linha de liquidus e a linha do eutético. O processo de nucleação e crescimento dos cristais é um processo lento. Desta forma, para favorecer o crescimento, queremos prolongar o tempo que a mistura fica na região entre a linha de liquidus e a linha do eutético. Portanto, devemos escolher a região na linha de liquidus a qual maximiza este tempo. Isto é feito variando-se a razão soluto/solvente. Um pouco antes da linha do eutético os cristais já devem estar formados e devemos, então, resfriar mais rapidamente o sistema.

Vemos que as variáveis relevantes ao processo de crescimento são portanto:

1) tempo na fase líquida (controla a homogeneização da mistura). Um tempo maior na fase líquida é, em princípio, uma garantia de maior homogeneização da mistura;

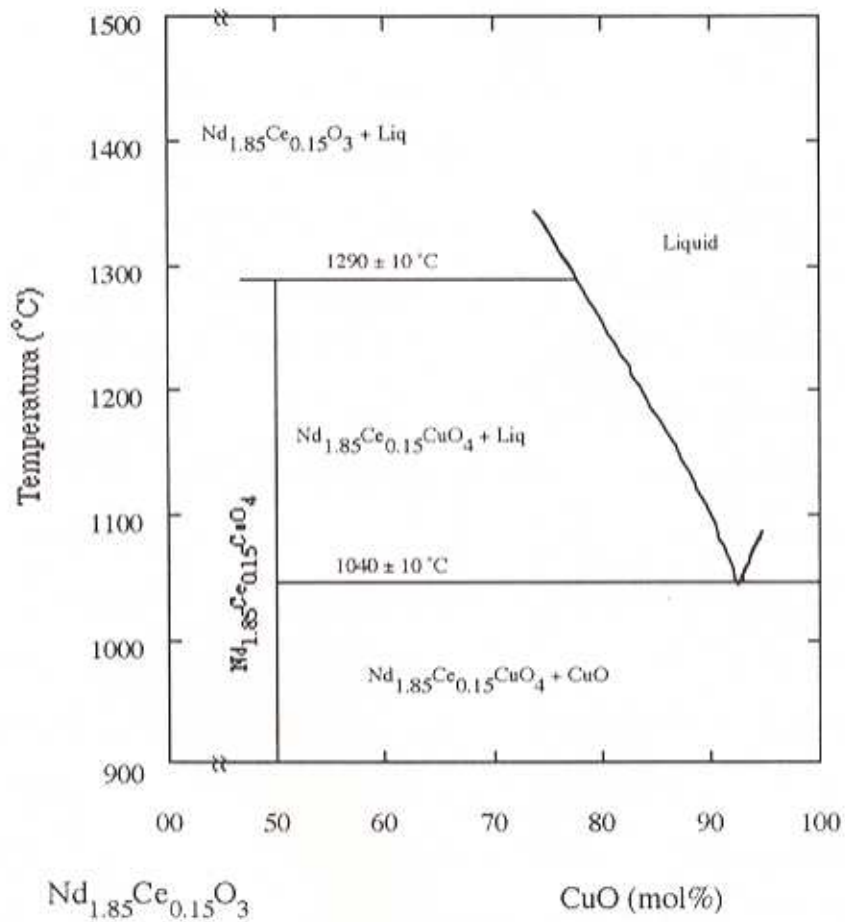


Figura 1.1 - Diagrama de fase para $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$

- 2) gradiente de temperatura. Este gradiente é necessário para que as sementes precipitem e tenha início o crescimento;
- 3) taxa de resfriamento. Deseja-se que esta taxa seja a mais lenta possível para que os cristais atinjam seu tamanho máximo;
- 4) escolha do cadinho (dado ao fato deste ser um processo altamente corrosivo, não se deseja a contaminação com os elementos constituintes do cadinho).

Com exceção da escolha do cadinho, os itens 1), 2) e 3) são interdependentes. Necessitamos, portanto, investigar a melhor combinação dos três itens, a fim de alcançar um bom resultado no crescimento de cristais. Optamos inicialmente, por determinar a região da linha de liquidus na qual deveríamos trabalhar. Observamos que a linha de liquidus cobre uma região de concentração de CuO de $\sim 78\%$ até $\sim 93\%$, escolhemos então, 3 diferentes razões solvente/soluto 8:1; 4:1; e 2:1 as quais correspondem, respectivamente, à 90, 85 e 80% da concentração molar de CuO.

Para uma razão de 8:1 que corresponde a $\sim 90\%$ da concentração molar de CuO, observamos que os cristais crescem com muita facilidade, em grande quantidade e com um tamanho típico de $2.0 \times 0.5 \times 0.1 \text{ mm}^3$. A supercondutividade, contudo, é difícil de ser induzida nestes cristais. Observamos que em 90% dos cristais medidos resistivamente havia apenas um indício de supercondutividade ou mesmo nenhum. Nos restantes 10% observou-se situações variadas, por exemplo, observou-se alguns casos com uma transição que embora bastante estreita ($\Delta T_c \leq 1 \text{ K}$) nunca atingia o zero de resistividade. Neste caso, a resistividade assumia um valor constante diferente de zero que se prolongava até as temperaturas mais baixas. Em outras situações, as transições eram largas ou ainda, apresentavam mais de uma transição. Em média, apenas 5% dos cristais crescidos na razão 8:1 apresentaram transições supercondutoras estreitas com $\Delta T_c \leq 1 \text{ K}$ que atingiam o zero na resistividade. Obtivemos um sucesso maior quando utilizamos uma razão solvente/soluto de 4:1, correspondente a $\sim 85\%$ da concentração molar de CuO. Para este caso, a situação observada anteriormente inverteu-se, ou

seja, 90% dos cristais crescidos nesta razão mostraram transições supercondutoras estreitas e que, efetivamente, apresentavam um zero no valor de resistência. Por último, para baixa concentração de solvente (2:1), não foi possível obter cristais. Em algumas situações eram obtidos alguns cristais, porém, muito menores em dimensões do que nos outros dois casos e em menor quantidade.

Na tentativa de esclarecer um pouco mais esta situação, selecionamos cristais (~ 50 cristais) crescidos nas duas razões 8:1 e 4:1 e pulverizamos. Do pó resultante obtivemos o espectro de difração de raios-x ($\theta-2\theta$) para cada um dos casos. A Figura 1.2 mostra estes espectros feitos a partir dos cristais selecionados nos dois casos. Na Figura 1.2 (a) vemos o espectro para cristais na razão 4:1. Todas as 30 reflexões assinaladas correspondem à fase supercondutora do $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. Dentro da sensibilidade do equipamento não se observa nenhuma reflexão que corresponda às fases secundárias ou a impurezas. As dimensões da célula unitária obtidas utilizando-se um programa de refinamento : $a = b = 3.9439(6) \text{ \AA}$, $c = 12.0635(3) \text{ \AA}$ concorda com a literatura [2]. Na Figura 1.2 (b) vemos o espectro para cristais na razão 8:1. Outra vez, todas as reflexões assinaladas correspondem à fase supercondutora do $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ e, não se observa nenhuma reflexão devido a impurezas, apenas algumas reflexões correspondentes ao padrão interno utilizado de MgO os parâmetros de rede obtidos são aproximadamente os mesmos que os anteriores. Todavia, neste espectro verifica-se a ausência de algumas reflexões da fase supercondutora; não estão presentes as reflexões correspondentes aos planos (112), (118) e (208). As razões porque isto ocorre não estão claras, mas podemos especular que a quantidade maior de fluxo, que é o caso quando usamos uma razão de 8:1, contribui para o crescimento dos cristais mais eficientemente do que na outra razão de 4:1. Todavia, este crescimento mais rápido com fluxo em excesso pode gerar pequenas inclusões de CuO ou ainda outros defeitos superficiais que podem dificultar a indução da supercondutividade nestes cristais.

Além de encontrar a melhor razão de soluto/solvente, temos ainda que ajustar as outras

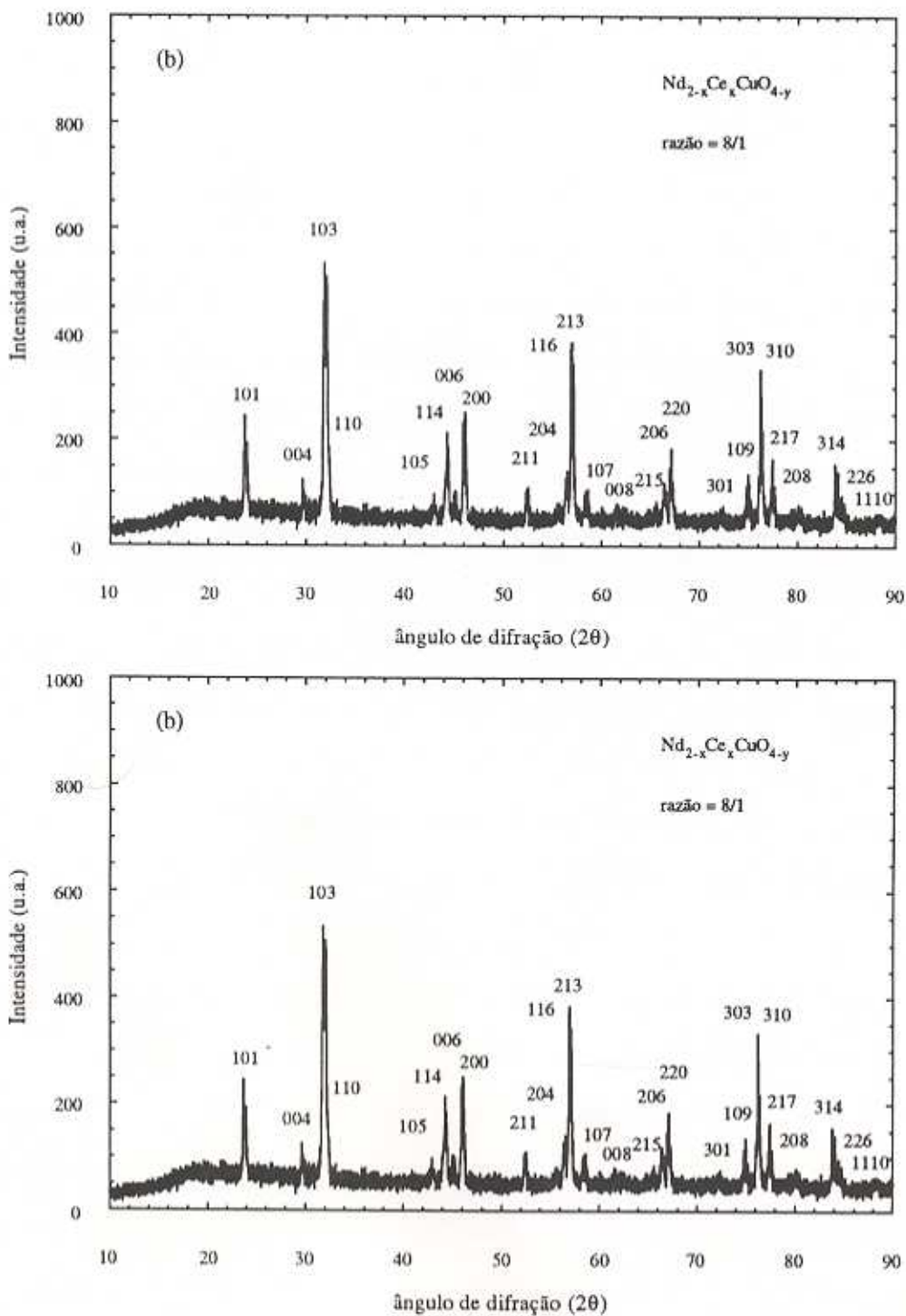


Figura 1.2 - Espectro de difração (θ - 2θ) para pó obtido a partir de monocristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ selecionados de duas diferentes preparações (a) a partir de uma razão solvente/soluto 4:1 e, (b) a partir de uma razão solvente/soluto 8:1.

variáveis (tempo na fase líquida e taxa de resfriamento). Observamos que não podemos deixar o composto muito tempo na fase líquida, pois podemos perder todo o material por evaporação. Pelo mesmo motivo, não podemos ter uma taxa de resfriamento muito lenta. Certamente, aumentando-se o volume inicial de material podemos nos aproximar das condições ideais. Desta forma, observamos que uma quantidade de material de aproximadamente 50 g mostrou ser ideal para produzir uma quantidade apreciável de monocristais dentro das condições de temperatura e taxa de resfriamento otimizadas que estão mostradas na Tabela 1.1. Tipicamente, com as condições otimizadas, era possível extrair aproximadamente 250 cristais na forma de paralelepípedos com dimensões variadas. Com relação ao cadinho, utilizamos cadinhos de alumina em todos os experimentos, que mostrou, dentro da sensibilidade da microsonda, não provocar nenhum tipo de contaminação nos cristais resultantes, outros cadinhos (ZrO_2 , Pt) são mais corroídos pelo fluxo [3]. As dimensões deste cadinho foram escolhidas de forma a prover um gradiente de temperatura nas paredes (existe um gradiente de temperatura espacial nos fornos utilizados) do cadinho que funcionavam como centro de nucleação.

Na Figura 1.3 vemos uma fotografia da parte inferior de um cadinho de alumina no qual aparecem, perpendicularmente ao fundo do cadinho, os cristais de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$. Note que embora a maior parte dos cristais esteja perpendicular ao fundo do cadinho, também crescem cristais em outras direções (em menor quantidade). A remoção dos cristais é feita aplicando-se leves batidas na parede externa do cadinho. Este processo faz com que os cristais desprendam-se e caiam livres. Em alguns casos, ou ainda, quando se deseja remover uma maior quantidade de cristais, utiliza-se da remoção mecânica dos mesmos.

Os cristais crescidos desta maneira eram então selecionados, inicialmente, frente a uma análise no microscópio ótico, onde eram inspecionadas as superfícies dos cristais e sua forma, selecionando aqueles que possuíam as superfícies brilhantes sem nenhum sinal de fluxo ou qualquer outro resíduo. A segunda etapa consistia em se analisar a qualidade do alinhamento dos cristais na direção do eixo c. Um espectro de difração $\theta-2\theta$ para um dos cristais



Figura 1.3 - A fotografia mostra cristais que cresceram perpendicularmente ao fundo do cadinho.

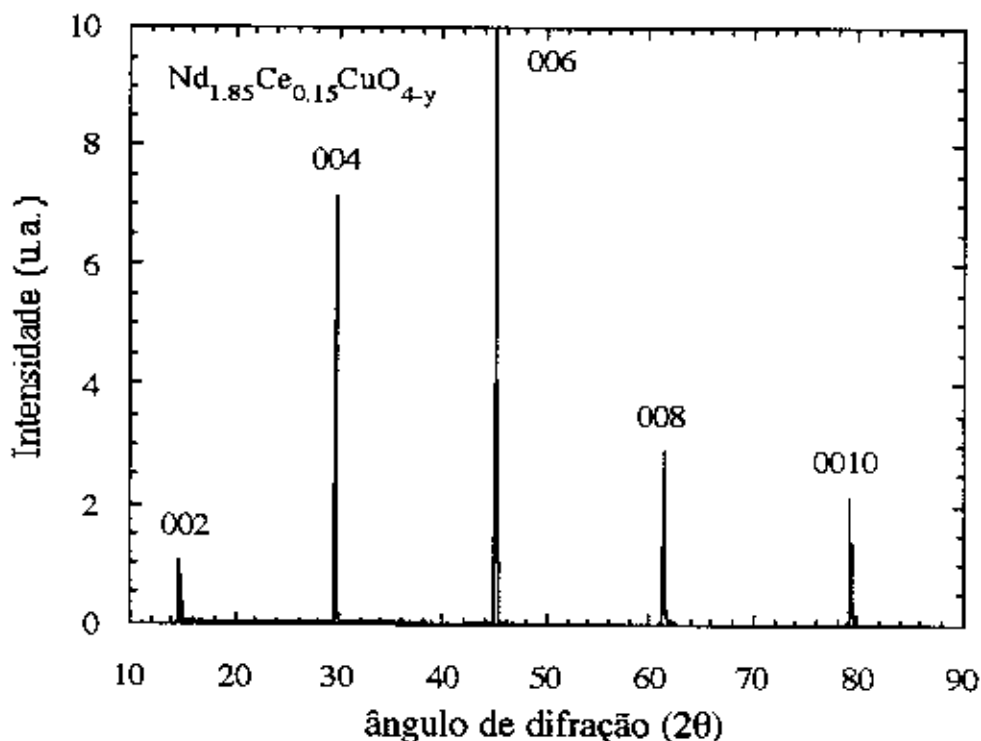


Figura 1.4 - Espectro de difração de raios-x para o monocristal $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$

selecionados de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ é apresentado na Figura 1.4. Observa-se nesta figura a presença de 5 reflexões, todas do tipo (00l) que são as características da direção c do sistema $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ como reportado previamente [2]. Nota-se também, que todas as reflexões consistem de picos bastante estreitos, o que mostra que os cristais possuem um alto grau de alinhamento na direção c. O alinhamento dos cristais selecionados pode variar de um para outro porém, a largura à meia altura obtida do "rocking curve" para a reflexão de maior intensidade (006) nunca excedia 0.5° . O último critério de seleção era estabelecer a homogeneidade frente à concentração de Ce. Isto foi feito através da análise com uma microsonda. A sistemática utilizada está descrita no capítulo II. Os cristais crescidos desta maneira não são, em sua maioria, supercondutores ou então, apresentam transições largas, duplas ou ainda não atingem o estado de resistência zero. Portanto, para induzir supercondutividade ou melhorar as

propriedades supercondutoras, faz-se necessário submeter os cristais a tratamentos térmicos que, na maior parte dos casos, serve para remoção de oxigênio. Investigamos diferentes combinações de tratamento térmico, variamos a temperatura de tratamento, tempo de tratamento, condições de resfriamento, atmosferas, e fluxo de gás. A situação mais favorável consistiu em se colocar os cristais em um fluxo de atmosfera inerte por um período de 12 horas, a 900°C, o argônio de alta pureza mostrou ser o mais indicado para este processo. Embora nossa investigação inicial tenha se concentrado no estudo do crescimento de cristais de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, após otimizadas as condições neste sistema, seguimos o mesmo procedimento acima descrito e fomos capazes de crescer cristais de $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ e também de $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$.

A Tabela 1.1 sumariza as informações sobre as condições otimizadas finais de preparação e tratamento térmico com as quais conseguiu-se crescimentos reproduzíveis para uma composição $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$.

Tabela 1.1 - Condições otimizadas de crescimento para cristais de $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$

| | |
|----------------------------|---|
| Temperatura máxima | 1300°C |
| Tempo na fase líquida | 0.5 h |
| Taxa de resfriamento | 7°C/h |
| Cadinho | Al_2O_3 ($r = 1.0$ cm; $h = 7$ cm) |
| Dimensão típica do cristal | $2.0 \times 1.0 \times 0.1$ mm ³ |
| Oxi-redução | 12 h - 900°C |

Uma vez estabelecidas as condições ótimas de crescimento dos cristais, efetuamos um estudo cuidadoso sobre a influência da concentração de Ce e oxigênio nas propriedades supercondutoras dos monocristais. Inicialmente, estudamos a dependência da concentração final de Ce nos cristais, com a composição inicial preparada para o crescimento dos cristais (soluto).

Desejamos portanto, saber se a estequiometria preparada inicialmente é preservada nos cristais crescidos. Para estudar esta dependência, preparamos uma série de estequiometrias iniciais para $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ com $x = 0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.15, 0.18$ e 0.2 . Os cristais foram crescidos de acordo com as condições otimizadas da Tabela 1.1, a qual necessitou de pequenas mudanças na temperatura máxima e na razão soluto/solvente para os diferentes valores de x . Os ajustes se fizeram necessários pois, a inclinação da linha de líquidos e a temperatura do eutético para o diagrama de fase da Figura 1.1 são deslocadas para cima quando se varia a concentração de Ce [4].

Para as concentrações iniciais $x = 0.08$ e 0.15 , uma série aproximada de 30 cristais de forma retangular e dimensões variadas, foram selecionados de acordo com os critérios descritos anteriormente. Todos os cristais, portanto, tinham superfícies bem definidas, livres de fluxo e grau de alinhamento na direção c . Em cada um destes cristais foram feitas análises de microsonda como descrito no capítulo II mostrando uma homogeneidade de Ce da ordem de 1% atômico. A Figura 1.5 resume os resultados obtidos para as concentrações iniciais de $x = 0.08$ e 0.15

Os resultados da figura 1.5 mostram, claramente, que a composição inicial não predomina na composição final dos cristais. Existe uma distribuição ao redor de um valor fixo da concentração de Ce $x \approx 0.16$ que está acima do valor da composição inicial. Nota-se que, para as duas composições iniciais, a concentração final dos respectivos monocristais concentra-se sempre ao redor do mesmo valor final $x \approx 0.16 (\pm 0.04)$. Considerando a precisão do instrumento (microsonda), podemos dizer que estes resultados sugerem que uma única concentração de Ce é permitida ou então que há só uma pequena região de homogeneidade de fase.

A Figura 1.6 mostra um cristal selecionado com 4 contatos para medidas de resistividade elétrica. As dimensões deste cristal são $1.5 \times 0.8 \times 0.1 \text{ mm}^3$ e os contatos são feitos da maneira

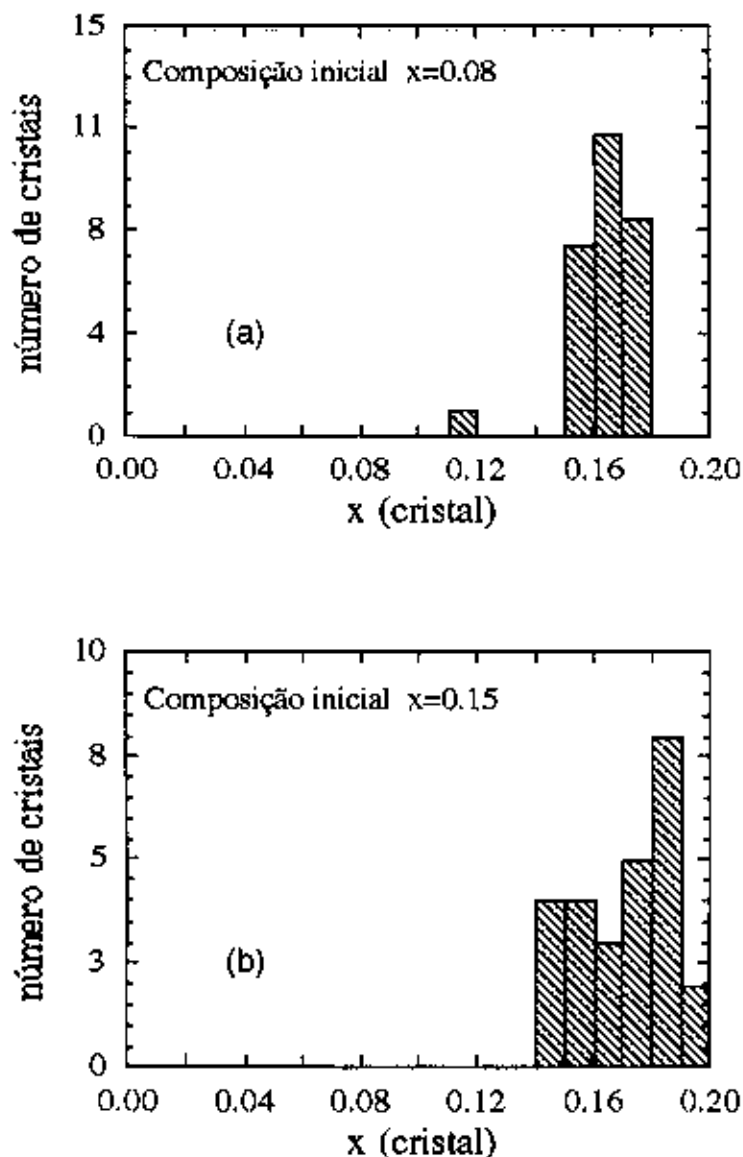


Figura 1.5 - Distribuição de cristais com diferentes valores de Ce para duas diferentes composições iniciais em $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (a) composição inicial $x = 0.08$ (b) $x = 0.15$.

descrita no capítulo II. A resistividade elétrica e a magnetização dc (descritas no próximo capítulo) foram medidas para 3 concentrações diferentes de Ce segundo a microanálise. Na Figura 1.7 estão mostradas as transições resistivas e magnéticas para cristais com $x = 0.15, 0.16$ e 0.17 . Na Figura 1.7 (a) vemos as transições resistivas das amostras. O máximo em $T_c = 22.5$ K ("onset") ocorre para $x = 0.15$ e conforme a concentração de Ce cresce, T_c decresce até atingir um valor mínimo ($T_c \approx 7$ K) para $x = 0.17$. Na Figura 1.7 (b) são mostradas as transições magnéticas sem campo (ZFC) para os mesmos cristais. O sinal magnético decresce, em magnitude conforme a temperatura crítica de transição decresce. Nesta figura, não é possível distinguir a transição para a amostra com $T_c \approx 7$ K pois esta, tem um sinal muito reduzido quando comparada às outras transições no mesmo gráfico. A fração supercondutora comporta-se da mesma maneira, decrescendo abruptamente quando o T_c da amostra é decrescido, variando de $\sim 40\%$ para o cristal com o mais alto T_c , para próximo de zero ($< 1\%$) para o cristal de mais baixo T_c . As medidas de magnetização resfriada com campo (FC), da qual extraímos as estimativas da fração supercondutora, não são mostradas. Para efeitos ilustrativos mostramos as curvas de ZFC que tem o mesmo comportamento qualitativo.

O efeito do tempo de tratamento térmico de oxi-redução na temperatura crítica das amostras é mostrado na Figura 1.8. Nesta figura, mostra-se as curvas normalizadas de resistividade para um cristal de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ com $x = 0.16$ para diferentes tempos de redução, ou seja, as curvas correspondentes a tratamentos térmicos de 8, 16, 20 e 25 horas a 900°C em fluxo de argônio UHP. Inicialmente, notamos que um aumento de 8 para 16 horas no tempo de oxi-redução faz a temperatura crítica da amostra decrescer de 15 K para 13 K. Subsequente remoção de oxigênio (20 horas) leva T_c a crescer para 18 K e, para 25 horas T_c decresce consideravelmente para ~ 11 K. Apenas após um processo de redução excessivo é que a qualidade da transição deteriora. Também é interessante notar que, mesmo quando a temperatura crítica não é máxima, as transições permanecem estreitas. Nota-se que variações de 7 K para a temperatura crítica podem ser obtidas através deste tratamento térmico. Desta forma,

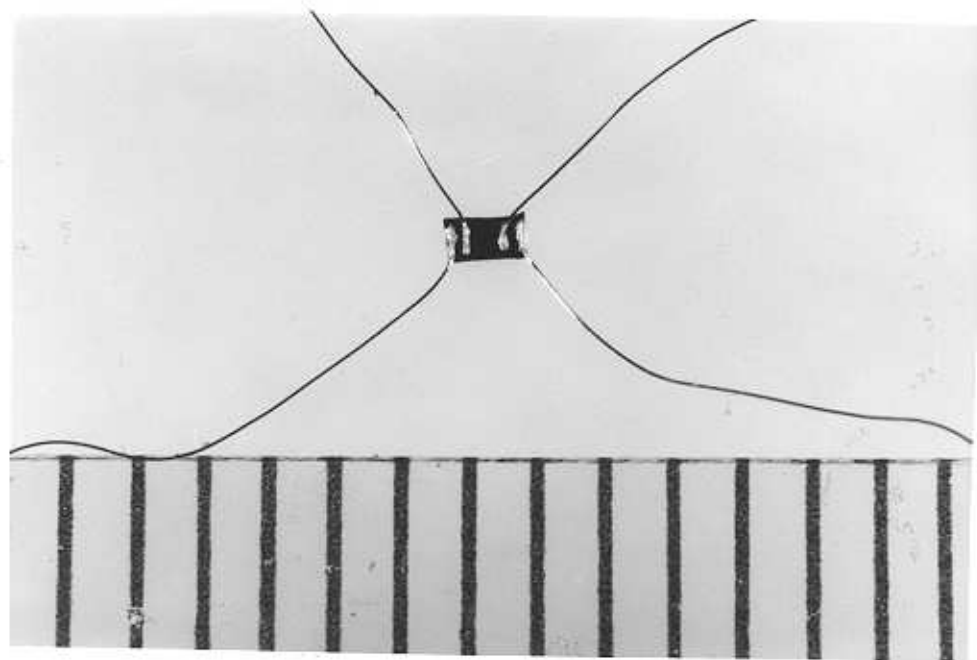


Figura 1.6 - Monocristal selecionado para medidas de resistividade elétrica de 4 pontas

seria natural concluir que as mudanças na temperatura crítica do cristal estão possivelmente, associadas à variações na concentração de oxigênio. Todavia, baseado apenas na remoção de oxigênio, não é possível explicar a queda com subsequente aumento da temperatura crítica conforme aumenta-se o tempo de tratamento térmico. Uma vez que, possivelmente, este processo não está relacionado com os íons de terra rara, os resultados sugerem que o tratamento térmico tem outro tipo de efeito, tal como, remoção de defeitos ou eliminação de "stress" no cristal. Mesmo assim, isto não explica a diminuição de T_c , talvez, tenha a ver com um efeito competitivo (simultâneo) de homogeneização de oxigênio ou composição no cristal com a remoção de oxigênio.

Os resultados em amostras policristalinas [5] concordam com os resultados obtidos em monocristais, ou seja, mostram que o máximo em T_c é atingido quando $x = 0.15$ e isto corresponde também ao máximo da fração supercondutora. Esta correlação entre T_c e máximo na fração supercondutora, associada aos resultados de microanálise, sugerem que a fase supercondutora ocorre em uma única ou estreita faixa de composições, $x \approx 0.16 (\pm 0.04)$. Assim, a temperatura crítica e suas variações estão, possivelmente, relacionadas mais com as mudanças, principalmente, na concentração de oxigênio.

Por último, caracterizamos os cristais de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ e $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ frente às propriedades magnéticas do estado normal. Os resultados da curva de magnetização de para estas amostras estão mostrados nas figuras 1.9, 1.10 e 1.11 para as duas direções de campo aplicado $H \parallel c$ e $H \perp c$. Note, no detalhe da figura 1.10, que os átomos de Sm^{3+} devem se ordenar antiferromagneticamente, o que se evidencia pelo pico na curva de magnetização a $T \approx 5.5$ K. Para a amostra de Nd não é possível observar o ordenamento, dado que a temperatura para o qual este ordenamento deve ocorrer é mais baixa, $T_{Nd} \approx 1.3$ K e para os cristais de Pr não ocorre o ordenamento.

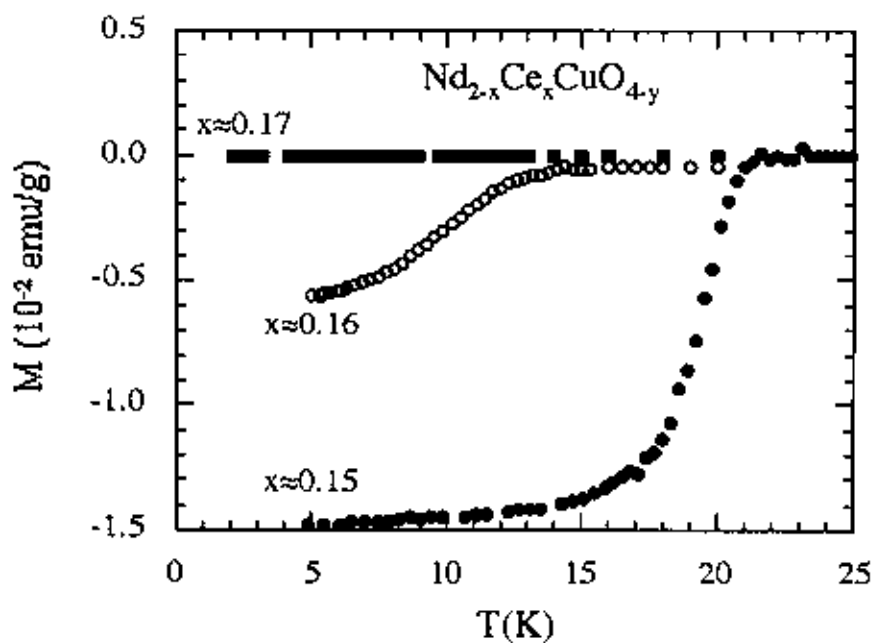
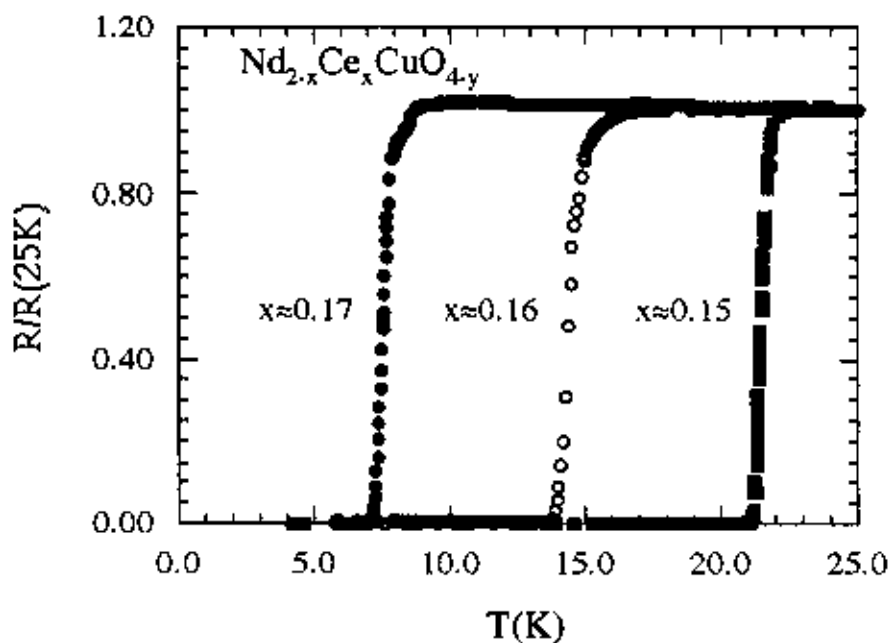


Figura 1.7 -Transições supercondutoras para cristais de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ para $x = 0.15, 0.16$ e 0.17 (a) Transições resistivas (b) Transições magnéticas.

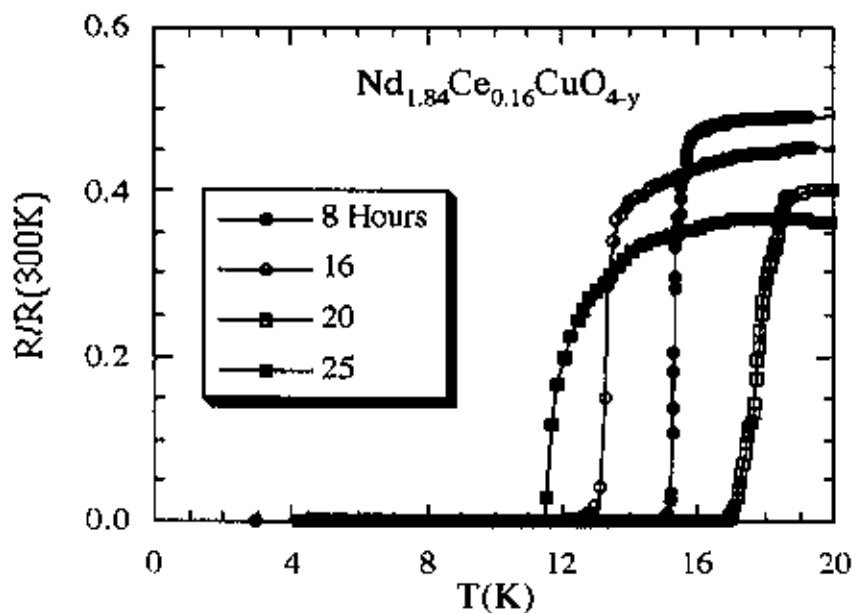


Figura 1.8 - Transições resitivas para um cristal de $Nd_{1.84}Ce_{0.16}CuO_{4-y}$ em função do tempo de tratamento térmico.

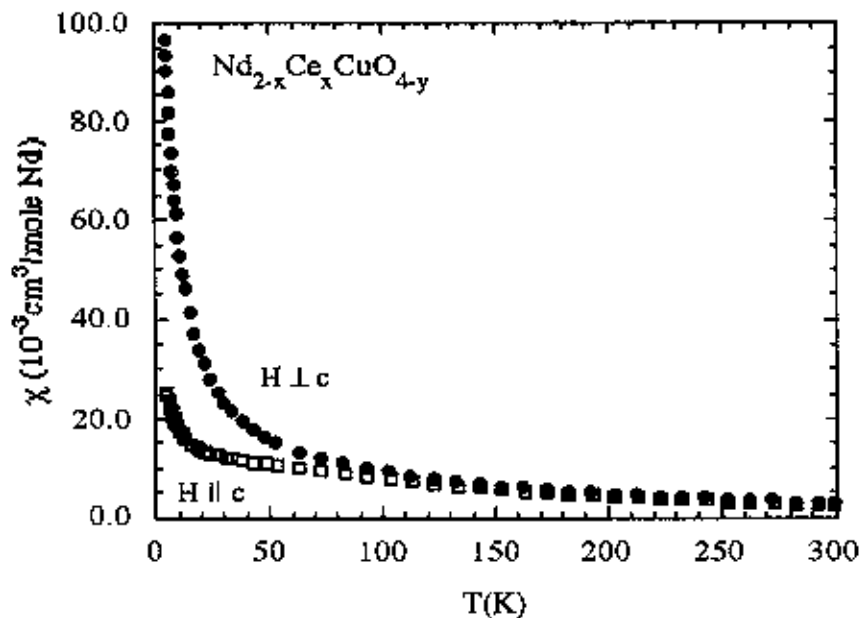


Figura 1.9 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para um cristal de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, com um campo magnético aplicado de 1kOe.

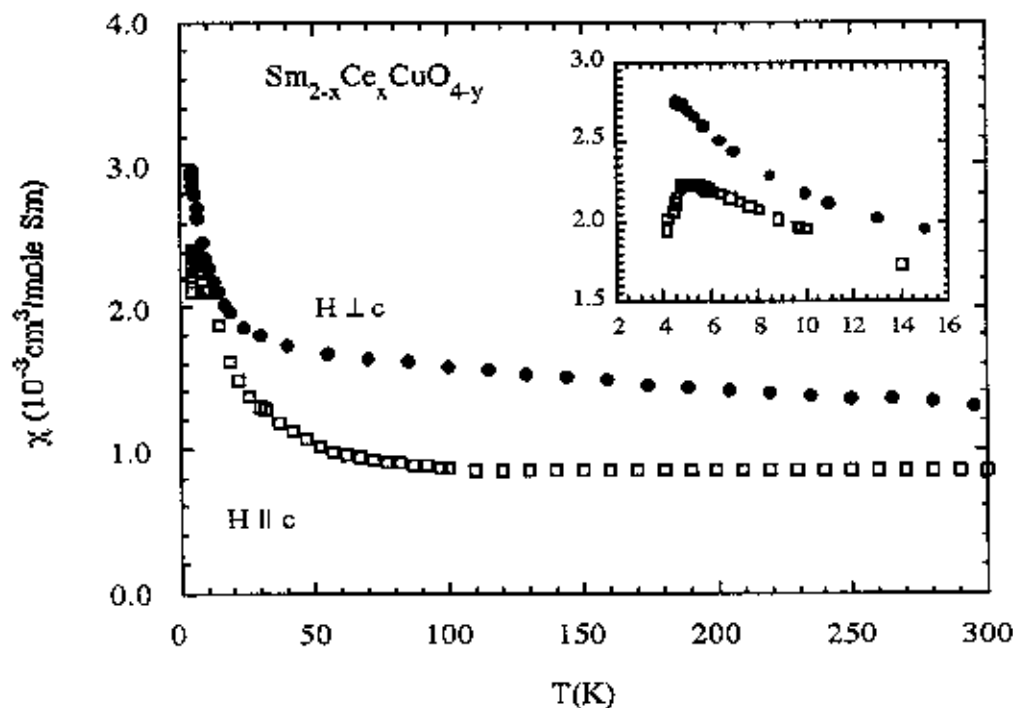


Figura 1.10 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para um cristal de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, com um campo magnético aplicado de 1kOe. O detalhe mostra a susceptibilidade magnética a baixas temperaturas mostrando um pico na curva que corresponde ao ordenamento antiferromagnético dos íons de Sm abaixo de $T \approx 5.7$ K.

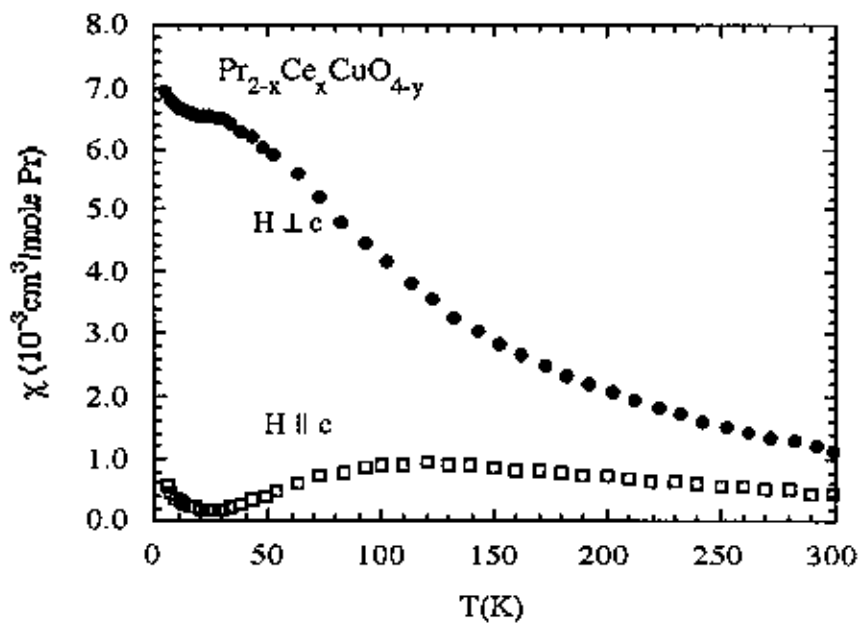


Figura 1.11 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para um cristal de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, com um campo magnético aplicado de 1kOe.

1.2 - Policristais

A preparação de amostras policristalinas neste trabalho refere-se, principalmente, às amostras de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.95}$ e é baseada, essencialmente, na descrição dada na referência [6]. As amostras foram preparadas utilizando-se óxidos e carbonatos de alta pureza. Os óxidos foram todos secados por um período de 12 horas a uma temperatura de 800°C . Este procedimento é especialmente útil e necessário para o Pr_6O_{11} pois, o material comprado originalmente consiste de uma mistura de PrO_2 e Pr_6O_{11} . Desta maneira, o aquecimento por um período de 12 horas à 800°C resulta em Pr_6O_{11} puro. Apenas o $BaCO_3$ foi secado a 150°C pelo mesmo período de tempo. Os pós foram então pesados e misturados em um recipiente de ágata. Posteriormente, a mistura resultante foi calcinada por 24 horas em ar à 930°C em um cadinho de Al_2O_3 . Este processo foi repetido 4 vezes, sempre moendo o pó antes de se levar ao forno. Após este processo, este pó foi levado ao forno, sempre nas mesma condições, por um período de 2, 4, e 6 dias, sempre moendo o pó entre cada processo. Após a última moída o pó foi prensado na forma de pastilhas. Estas pastilhas sofreram um tratamento térmico em 1 atm de oxigênio por dois dias à $955-970^\circ\text{C}$, a temperatura foi então reduzida lentamente ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) até 450°C e permaneceram a esta temperatura por 18 horas antes do resfriamento final até temperatura ambiente. Através deste procedimento acredita-se [6] obter amostras bastante densas e com boa condutividade intergranular. O procedimento para preparação de amostras de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.95}$ requer esta sistemática devido ao fato que este material consiste da mistura de dois diferentes compostos, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, os quais possuem pontos de fusão diferentes (980°C e 1030°C , respectivamente). O procedimento acima descrito evita, portanto, a separação de fase devido aos diferentes pontos de fusão [6].

I.3 - Policristais alinhados

O objetivo de se preparar uma amostra com os grãos alinhados é a de simular uma amostra monocristalina. A amostra de grãos alinhados não é de forma alguma um substituto para monocristais dado que a única característica em comum com os monocristais é que, os pequenos monocristais que constituem um policristal estão alinhados na direção de um dos eixos cristalográficos do sistema. Todavia, as características associadas a fronteiras de grãos ainda estão presentes dado que os grãos ainda existem nesta situação. De fato, se considerarmos que este processo envolve a adição de um epóxy ao sistema e que este vai se situar principalmente entre os grãos teremos um sistema onde a granularidade foi aumentada.

A vantagem de se ter amostras deste tipo sobre monocristais reside no fato de que, em geral, em policristais existe um controle mais preciso quanto à quantidade de oxigênio presente nas amostras. Ou seja, em princípio se tem amostras com um maior controle já que o problema de difusão homogênea de oxigênio em monocristais não é totalmente dominado, especialmente para os compostos dopados com elétrons.

O método aqui utilizado de alinhamento em supercondutores foi introduzido em 1987 por Farrel [7], outras referências para este método são [8,9]. O princípio de alinhamento de policristais baseia-se no fato de que a susceptibilidade é maior em uma direção cristalográfica do que em outra. Colocando um determinado composto em um campo magnético suficientemente alto ($2 \leq H \leq 4$ T) o torque magnético faz com que os grãos girem na direção do eixo no qual é maior a susceptibilidade. Dependendo do elemento pode ocorrer um alinhamento em uma ou outra direção do eixo. No caso do Nd o eixo c alinha-se na direção do campo H .

As amostras policristalinas foram preparadas utilizando óxidos de alta pureza (99.99% ou maior). Os pós foram então pesados nas quantidades desejadas e misturados em um recipiente de ágata. Posteriormente, a mistura resultante foi sinterizada em ar a 950°C por 24 horas. Após esta etapa o pó resultante foi misturado com um moinho de bolas por um período de 30 minutos. Este processo foi repetido mais duas vezes, sempre levando ao forno a mistura

resultante. Em uma última etapa o pó resultante foi então prensado na forma de pastilhas. As pastilhas foram então sinterizadas a 1050°C em ar por 24 horas, após este período o forno foi desligado e deixado resfriar. A indução de supercondutividade foi feita com um tratamento de oxi-redução em fluxo de Ar (UHP) a 900°C por um período de 24 horas.

As pastilhas resultantes foram então moídas e misturadas com um epóxy líquido de baixa viscosidade (EPOTEK 301) e baixa susceptibilidade magnética ($\sim 6.0 \times 10^{-7}$ emu/g). Este valor era constante para a região de temperatura de nosso interesse ($2 \leq T \leq 25$ K). A mistura resultante de uma razão epóxy/pó $\approx 1:6$, foi submetida a um campo magnético de 1.8 T sendo girada perpendicularmente ao campo magnético até o completo endurecimento do epóxy. Como resultado obtivemos um pastilha de 4.8 mm de diâmetro e 3.5 mm de altura. Foram feitos raios-x para detectar o grau de alinhamento destas amostras ("rocking curve") e obteve-se uma largura de meia altura para o pico (006) de 1.7°.

Referências

1. Kunihiro Oka and Hiromi Unoki, *Jap. Jour. Appl. Phys.* **28** (1989) L937.
2. T. C. Huang, E. Moran, A. I. Nazzari, and J. B. Torrance, *Physica C* **158** (1989) 148.
3. J. L. Peng, Z. Y. Li and R. L. Greene, *Physica C* **177**, (1991) 79.
4. S. Pinöl, J. Fontcuberta, C. Miravittles and D. McK. Paul, *Physica C* **165** (1990) 265.
5. N. Y. Ayoub, J. T. Markert, E. A. Early, C. L. Seaman, L. M. Paulius, and M. B. Maple, *Physica C* **165** (1990) 469.
6. J. J. Neumeier and M. B. Maple, *Physica C* **191** (1992) 158.
7. D. E. Farrell, B. S. Chandrasekhar, M. R. DeGuire, M. M. Fang, V. G. Kogan, J. R. Clem, D. K. Finnemore, *Phys. Rev* **B36**, (1987) 4025.
8. J. M. Ferreira, M. B. Maple, H. Zhou, R. R. Hake, B. W. Lee, C. L. Seaman, M. V. ... and R. P. Guertin, *Appl. Phys.* **A47**, (1988) 105.
9. O. B. Hyun, S. C. Sanders, and D. K. Finnemore, *Journal of Superconductivity*, **2** (1989) 529.

Capítulo II

Procedimentos Experimentais

II.1 - Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade e magnetoresistência foram feitas utilizando-se uma ponte de 4 pontas de baixa frequência (16 Hz) da Linear Research Corporation, modelos LR 201 e LR 400, a corrente típica utilizada nestes experimentos foi de $30 \mu\text{A}$. Para as medidas com campo foi utilizado um magneto dc de Nb_3Sn que atingia campos máximos de 10 T. As amostras monocristalinas foram fixadas em uma das faces de um suporte de latão, cujas faces perpendiculares permitiram o alinhamento da amostra com o campo magnético aplicado ($H \parallel c$ ou $H \perp c$). Um criostato com fluxo contínuo de He^3 e um controlador de temperatura Lakeshore (DRC-series) foram utilizados para medidas na faixa de temperatura $2 \leq T \leq 300$ K. Para medidas abaixo de 2 K utilizamos um refrigerador de diluição com uma mistura de He^3 e He^4 (SHE) que nos permitia atingir temperaturas tão baixas quanto 80 mK. Dois tipos de sensores de temperatura foram utilizados: para medidas sem campo, utilizamos um termômetro de Ge (Lakeshore) na faixa $2 \leq T \leq 30$ e um termômetro de Pt para a faixa de temperatura $30 \leq T \leq 300$ K, para medidas com campo, utilizamos um termômetro de "carbon glass" que mantinha a calibração mesmo quando sob influência de altos campos aplicados (~ 10 T). Nos testes conduzidos para determinar a precisão no controle de temperatura, constatou-se que os sistemas utilizados tinham uma variação máxima na temperatura de ± 20 mK na faixa de temperatura $0.08 \leq T \leq 25$ K. Dentro desta variação de temperatura não foi observada nenhuma histerese nas curvas de resistividade das amostras medidas.

Os contatos das amostras monocristalinas e policristalinas foram feitos utilizando-se fios

de ouro de 0.05 mm de diâmetro, os quais foram fixados às amostras das maneiras descritas a seguir. Para as amostras policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.95}$ utilizamos uma pasta condutora de prata (Emerson & Cuming - Amicon) cujo solvente orgânico evaporava à temperatura ambiente, deixando as amostras com uma resistência de contato de aproximadamente 1Ω . Este procedimento à temperatura ambiente é o mais indicado para amostras do sistema $YBa_2Cu_3O_{4-\delta}$ dado que, processos envolvendo temperaturas mais altas resultaram em variações da quantidade de oxigênio das amostras, variações estas, detectadas pelo processo de titulação idométrica. Para as amostras monocristalinas utilizamos tinta de prata (Emerson & Cuming) que levada ao forno a uma temperatura de 400°C durante 2 minutos, resultava em contatos com resistência típica de 3Ω . Algumas variações neste processo (por exemplo, utilizar temperaturas mais altas ou mais baixas para a curagem, diferentes tempos, etc.) resultaram em uma sensível piora do valor da resistência de contato, em alguns casos, por até duas ordens de magnitude.

1.2 - Magnetização

As medidas de magnetização de foram feitas utilizando três diferentes "superconducting quantum interference devices" (SQUID) comerciais. Um deles, da Superconductivity Helium Electronics, inc. (SHE) modelo VTS Susceptometer - 800 series e dois outros da Quantum Design inc. modelo MPMS-I e MPMS-II. O equipamento da SHE permitia medidas para campos magnéticos de até 5 T, enquanto os equipamentos MPMS-I e MPMS-II permitiam, respectivamente, medidas até 8 T e 1 T, em todos os magnetômetros a temperatura podia ser variada na faixa $1.7 \leq T \leq 350 \text{ K}$. Para os equipamentos da SHE e MPMS-I um processo de ciclagem do campo magnético reduzia o campo residual à valores da ordem de 3-5 Oe. O sistema MPMS-II contava com controles que possibilitavam reduzir o campo magnético residual a um valor aproximado de 5×10^{-5} Oe. A sensibilidade dos equipamentos MPMS-I e MPMS-II, de acordo com o manual do fabricante, situava-se na faixa de 1×10^{-8} emu entretanto, na prática observamos que para sinais por volta de 1×10^{-7} emu o equipamento encontrava dificuldade em

ajustar a resposta magnética produzida pelas amostras, o que produzia erros da ordem de 30 a 40% do valor medido. A homogeneidade do campo estava relacionada com a distância de varredura ("scan length") percorrida pela amostra. Utilizamos, em todos os casos, uma distância de 3 cm que, de acordo com o fabricante, mantinha o valor do campo dentro de $\pm 0.5\%$ do valor aplicado. As amostras eram centradas com relação às bobinas detetoras de sinal utilizando-se um sistema fornecido pelo fabricante. Esta centragem era constantemente verificada no transcorrer do experimento analisando-se graficamente a resposta do sinal da amostra.

Como suporte de amostras (nos sistemas MPMS-I e MPMS-II) utilizamos uma peça de teflon de 0.2 mm de espessura que foi fixada a um tubo de plástico. Os cristais foram presos na peça de teflon com verniz GE, desta forma, foi possível variar a posição do cristal com relação ao campo aplicado ($H \parallel c$, HLC). O sinal do suporte de amostras foi então medido em função do campo e da temperatura e depois subtraído do sinal obtido para as amostras. Nossas medidas de magnetização estavam sempre situadas na faixa de $1.7 \leq T \leq 25$ K, desta forma, efeitos de contração e dilatação do suporte de amostras (tubo de plástico + uma vareta de aço inoxidável) não influenciaram os resultados. Para o magnetômetro da SHE o sistema de transporte de amostras era diferente e foi necessário utilizar, no lugar do tubo de plástico, um fio de algodão, no qual se prendia o suporte de teflon.

Estes sistemas foram utilizados para determinação magnética da temperatura crítica e para medidas da linha de irreversibilidade com medidas de magnetização resfriadas com campo (FC) e sem campo (ZFC).

II.3 - Raios -x

As medidas de difração de raios-x ($\theta-2\theta$) foram feitas em um difratômetro Rigaku (Rotaflex RU-200B), com monocromador e anodo rotativo de cobre com potência máxima de 9000 Watts ($I = 180 \text{ mA}$, $V = 50 \text{ kV}$) e que contava com controle automático de aquisição de dados. Para as amostras em pó utilizou-se como padrão interno o óxido de magnésio, MgO que possui reflexões próximas às reflexões do sistema $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Os parâmetros de rede foram calculados com um programa de refinamento utilizando o método dos mínimos quadrados.

II.4 - Microanálise

A concentração e homogeneidade de Ce, Cu, Nd, Sm e Pr nos monocristais assim como a análise de contaminação do cadinho por Al, foram feitas em uma microsonda Cameca (Camebax) que contava com 4 espectômetros de massa e controle automático de aquisição de dados. Para padrões, foram utilizados pedaços de metais com 99,99% de pureza que foram cortados, encapsulados e polidos a fim de produzir uma superfície sem rugosidades, necessária para este tipo de análise. A homogeneidade da concentração de Ce foi feita de acordo com a seguinte metodologia: para cada cristal escolhido obtivemos uma distribuição espacial de pontos em função do tamanho do cristal, desta forma, mais pontos eram obtidos para cristais maiores e vice-versa. Uma vez constatada que a variação de Ce ao longo do cristal era da ordem ou menor que a sensibilidade do equipamento (1% at.) este cristal era selecionado. Para alguns dos cristais as medidas foram repetidas duas outras vezes, em dias diferentes, para se estimar o erro sistemático do equipamento. Utilizando o mesmo procedimento acima descrito, não se detectou nenhuma contaminação por Al.

Capítulo III

Resultados e Discussão

Introdução

Os resultados apresentados neste capítulo estão ordenados cronologicamente, obedecendo o desenvolvimento histórico da pesquisa. Inicialmente, no item III-1, apresentaremos as primeiras investigações sistemáticas sobre a validade de extrair a dependência do campo crítico superior com a temperatura, a partir de medidas de magnetoresistência, $R(H,T)$, em compostos de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. Comparamos os resultados das medidas magneto-resistivas destes compostos na forma de monocristais com medidas magnéticas da linha de irreversibilidade nestes mesmos cristais e em uma amostra de grãos alinhados magneticamente. No item III-2, as medidas de $R(H,T)$ são feitas para amostras policristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ onde variamos a concentração de Pr de $x = 0$ até $x = 0.55$. Os resultados obtidos nos itens III-1 e III-2, são comparados à resultados da literatura através de um procedimento de escalonamento. No item III-3 apresentamos um estudo sistemático de $R(H,T)$ em amostras monocristalinas de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, com diferentes temperaturas críticas.

III.1 - O Sistema $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$

Duas amostras diferentes foram investigadas neste sistema, uma amostra com os grãos alinhados magneticamente e um monocristal. O cristal usado neste experimento ($\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$) era um paralelepípedo de dimensões $1500 \times 540 \times 200 \mu\text{m}^3$ e, a amostra com grãos alinhados magneticamente ($\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$) consistia de uma pastilha de 4.8 mm de diâmetro e 3.5 mm de altura. O início da supercondutividade ("onset") em 19.7 K para a amostra de grãos alinhados foi detectado magneticamente sob um campo aplicado de 10 Oe. Da

mesma maneira, o início da supercondutividade em 18.5 K para o monocristal foi detectado magnética e resistivamente. As medidas resistivas deram uma largura de transição (90% - 10%) $\Delta T_c \approx 1.8$ K para o monocristal. As medidas de $R(H,T)$ foram feitas para os monocristais e não foram feitas na amostra de grãos alinhados pois, o epóxy existente entre os grãos impedia a percolação da corrente. As medidas de magnetização dc, $M_{dc}(T,H)$, foram feitas tanto no monocristal como na amostra de grãos alinhados. Para as medidas de $R(T,H)$ (no monocristal) foram aplicados campos magnéticos $0 \leq H \leq 100$ kOe para as duas direções, paralela e perpendicular ao eixo c do cristal, para a faixa de temperatura $2 \leq T \leq 30$ K. As medidas de magnetização dc, $M_{dc}(T,H)$, foram feitas para a mesma faixa de temperatura que as medidas de resistividade. Para a amostra de grãos alinhados o campo foi aplicado tanto na direção do eixo c e assim como perpendicular a este eixo. Para o monocristal o campo foi aplicado somente paralelo ao eixo c para campos máximos de 1kOe, pois para campos acima deste valor, a resposta diamagnética estava abaixo da sensibilidade do equipamento utilizado, impossibilitando as medidas. Ainda para o monocristal, as medidas com $H \perp c$ também não foram possíveis pelo mesmo motivo mencionado acima. No caso da amostra de grãos alinhados, as medidas não foram possíveis para campos acima de 10 kOe (para $H \parallel c$) e 1kOe (para $H \perp c$).

III.1.1 A linha de irreversibilidade

Na Figura 3.1 mostramos medidas de magnetização resfriadas com campo (FC) e sem campo (ZFC) para a amostra de grãos alinhados, com um campo magnético aplicado de 10 Oe. Observamos claramente, que para temperaturas acima de $T = 19.0$ K não é mais possível distinguir entre a curva de FC e ZFC. Definimos a temperatura de irreversibilidade T^* como a temperatura acima da qual as curvas de magnetização $M(T)$ para FC e ZFC são idênticas dentro da precisão do experimento. A repetição deste experimento para diferentes campos magnéticos leva a uma curva no plano H-T, a qual denomina-se linha de irreversibilidade. Para assegurar uma correta determinação da temperatura de irreversibilidade, subtraímos os valores de FC e

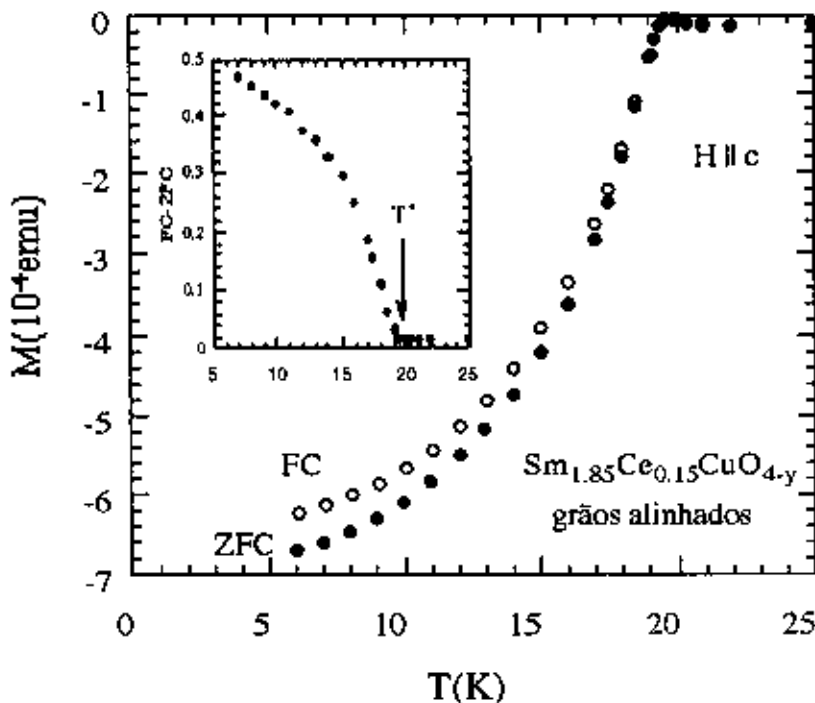


Figura 3.1 - Curvas de magnetização de resfriadas com campo (FC) e sem campo (ZFC) para a amostra de grãos alinhados com $H \parallel c$ com $H = 10$ Oe.

ZFC para cada par de medidas e estabelecemos a temperatura de irreversibilidade T^* como a temperatura na qual a diferença (FC-ZFC) começa a ser constante, próxima de zero. Este procedimento está ilustrado no detalhe da Figura 3.1.

Utilizando o procedimento que acabamos de descrever, obtivemos as curvas de irreversibilidade $H_M(T^*)$ a partir de medidas de magnetização com $H \parallel c$ para as duas amostras investigadas. Nas Figuras 3.2 e 3.3 mostramos os resultados de $H_M(T^*)$ vs $1-T^*/T_c$ em uma escala log-log. As barras de erro nestas medidas correspondem à incerteza de 25 mK na

determinação da temperatura de irreversibilidade T^* . Nota-se que a linha de irreversibilidade no plano H-T obedece a seguinte relação para ambas as amostras:

$$H_M(T^*) = H_0(1 - T^*/T_c)^m \quad (3.1)$$

Para a amostra de grãos alinhados com $\mathbf{H} \parallel c$ (Figura 3.2 (a)) existem duas regiões distintas que diferem pelo valor do expoente m . Para a primeira região no regime de baixos campos ($H \leq 1\text{kOe}$), os dados obedecem a equação (3.1) com $H_0 = 5.4\text{kOe}$ e $m = 1.8$. Para o regime de campos altos é possível observar, claramente, que a dependência com a temperatura é muito diferente do regime de campos baixo. Isto se evidencia pelos valores com os quais a eq.(3.1) agora é obedecida, ou seja $H_0 = 49\text{kOe}$ e $m = 4.2$. Esta mudança no coeficiente m se manifesta como um joelho neste gráfico de $\log H_M(T^*)$ versus $\log (1 - T^*/T_c)$ cujas coordenadas são $T^*/T_c \approx 0.5$ e $H_M \approx 1\text{kOe}$. A Figura 3.2 (b) mostra os resultados para $\mathbf{H} \perp c$. Para esta direção do campo aplicado os dados podem ser razoavelmente descritos pela eq.(3.1) com $m \approx 1.6$ para toda faixa de temperatura e campo estudados.

Na Figura 3.3 apresentamos os resultados para o monocristal com campo aplicado paralelo ao eixo c do cristal, $\mathbf{H} \parallel c$. As medidas foram feitas para campo máximo de 1kOe . Valores de campo superiores a 1kOe faziam com que a resposta magnética do cristal ficasse abaixo da sensibilidade do magnetômetro. Para toda faixa de campo medido $0 \leq H \leq 1\text{kOe}$ um único valor do expoente $m = 4.0$ satisfaz a eq.(3.1). Para a outra direção de campo aplicado $\mathbf{H} \perp c$, as medidas não foram possíveis devido, novamente, ao baixo sinal magnético detectado nesta direção.

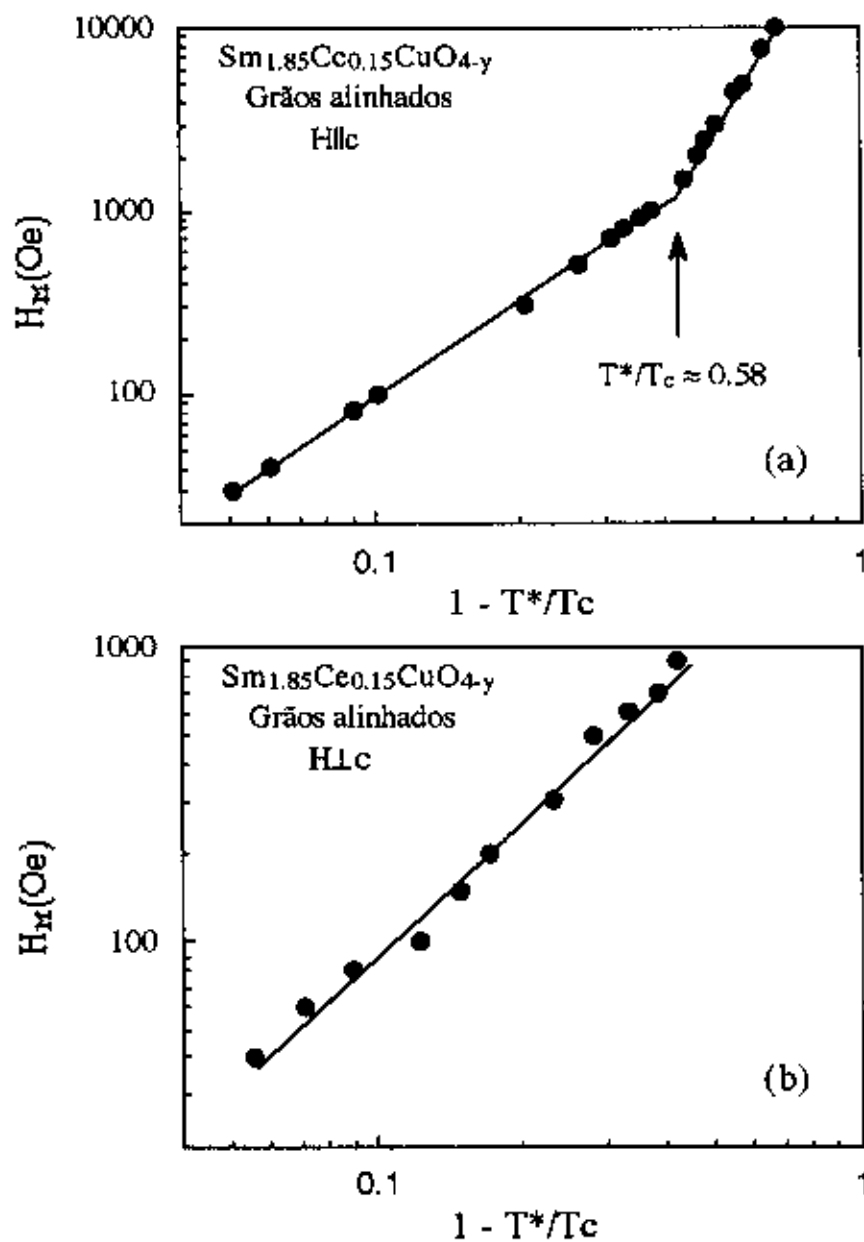


Figura 3.2 - Linha de irreversibilidade para a amostra de grãos alinhados em escala logarítmica de H em função de $1 - T^*/T_c$ (a) Para campos magnéticos paralelos ao eixo c (b) para campos perpendiculares ao eixo c .

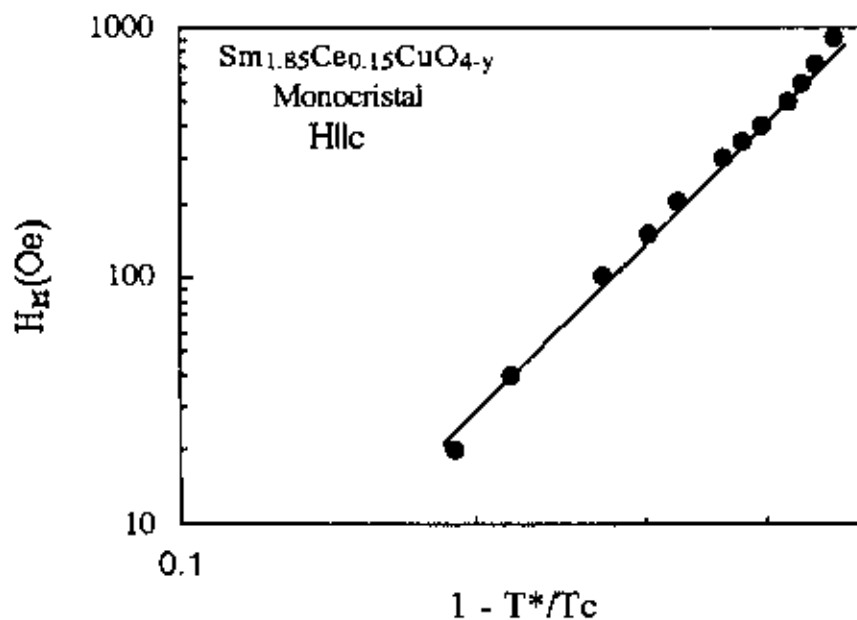


Figura 3.3 - Linha de irreversibilidade para monocristal de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ em escala logarítmica de H em função de $1 - T^*/T_c$ para campos magnéticos paralelos ao eixo c e do cristal.

III.1.2 Campo Crítico Superior H_{c2} (T)

As transições supercondutoras medidas resistivamente para o monocristal, para campos magnéticos $0 \leq H \leq 100\text{kOe}$ aplicados paralelo e perpendicular ao eixo c , estão mostradas, respectivamente, nas Figuras 3.4(a) e 3.4(b). Nota-se que as transições deslocam-se paralelamente conforme aumenta-se o campo aplicado. Esta, como mencionado na introdução, trata-se de uma das características mais marcantes dos compostos dopados com elétrons. Isto sugere (como nos supercondutores convencionais) que podemos extrair H_{c2} a partir destas medidas de $R(H,T)$ já que estas são bem definidas.

Definimos a temperatura $T(H)$ como a temperatura correspondente a 50% da queda no valor da resistência no estado normal. Desta forma, o campo crítico superior $H_{c2}(T)$ foi obtido a partir dos dados de $R(T,H)$ para $H \parallel c$ e $H \perp c$ e é mostrado, respectivamente, nas Figuras 3.5(a) e 3.5(b) em gráficos log-log de H_{c2} versus $(1-T/T_c)$. A dependência de H com a temperatura é a mesma, mesmo quando se define a temperatura de transição utilizando o critério de 10 ou 90% da queda do valor da resistência do estado normal. Na Figura 3.5(a) deve-se notar principalmente, o fato de que: (i) Os dados para $H_{c2}(T)$ são perfeitamente descritos pela eq.(3.1) com dois valores diferentes de m para dois regimes de campo diferentes. Para $H \leq 10\text{kOe}$, $H_0 = 40\text{ kOe}$ e $m = 1.6$, enquanto que para $H \geq 10\text{kOe}$, $H_0 = 81\text{ kOe}$ e $m = 2.4$. (ii) A posição onde ocorre a mudança de inclinação no gráfico log-log é em $T/T_c \approx 0.5$ e $H \approx 10\text{ kOe}$. É bastante interessante observar que na curva de $H_{c2}(T)$ obtida através de medidas de resistividade, a posição onde ocorre a mudança de coeficiente m é a mesma da temperatura reduzida T/T_c , mas em campos dez vezes maiores do que a posição onde esta mudança de coeficiente ocorre para linha de irreversibilidade. A temperatura reduzida, na qual a mudança de coeficiente m da dependência de $H_{c2}(T)$ ocorre, assim como os valores de m , permanecem praticamente os mesmos se $H_{c2}(T)$ é definido utilizando-se os valores de T_c como 90% ou 10% ao invés de 50% da queda no valor da resistência no estado normal. Isto pode ser entendido pelo fato de que as transições supercondutoras medidas resistivamente são bastante estreitas, e os diferentes

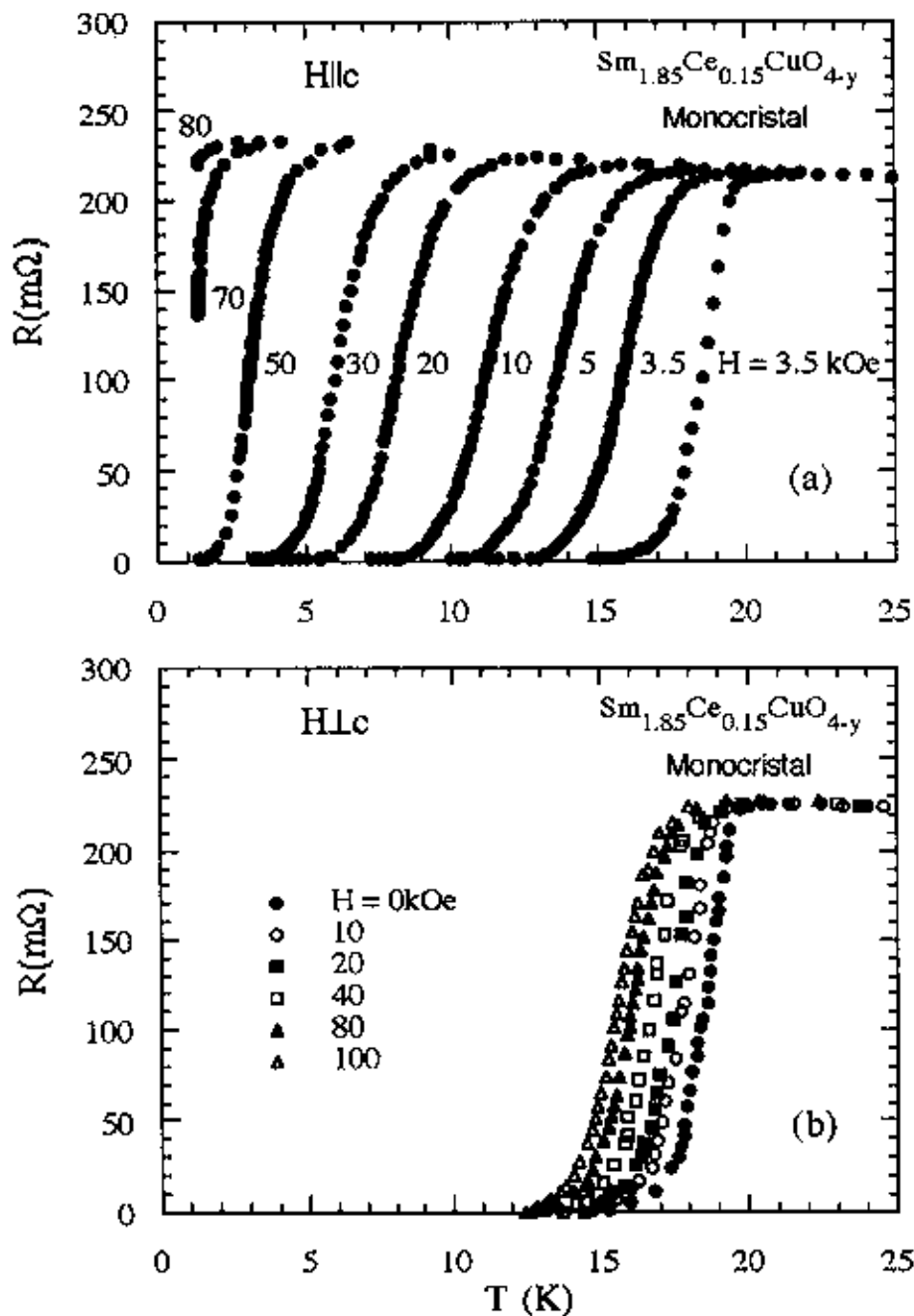


Figura 3.4 - Curvas de resistência R em função da temperatura T para monocrystal de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. (a) Para campos magnéticos paralelos ao eixo c do cristal (b) para campos perpendiculares ao eixo c do cristal.

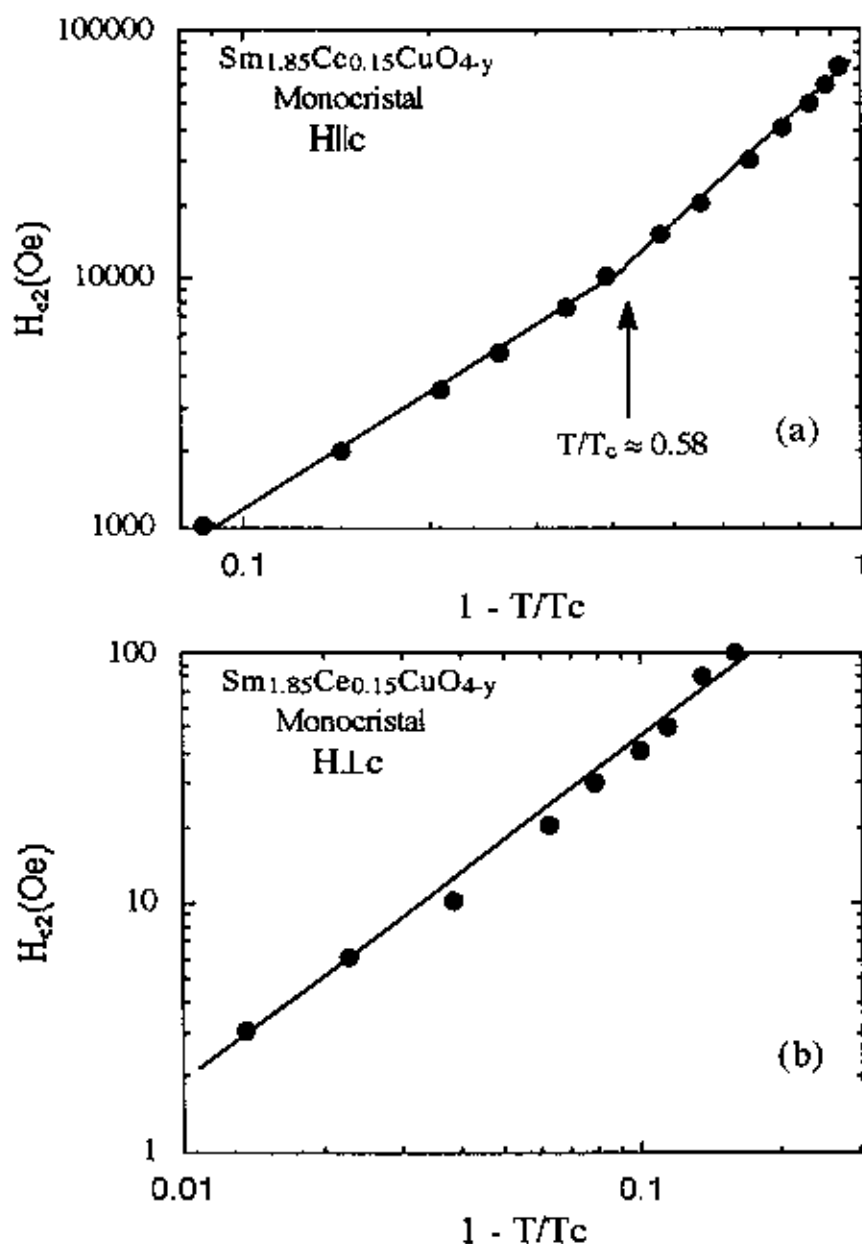


Figura 3.5 - Campo crítico superior para o monocrystal de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ extraído a partir dos dados da Figura 3.4 em escala logarítmica de H_{c2} em função de $1 - T/T_c$ (a) para campos paralelos ao eixo c do crystal (b) para campos perpendiculares ao eixo c do crystal.

critérios que podem ser usados para definir $H_{c2}(T)$ passam a ser equivalentes. Para $H_{\perp c}$ o gráfico log-log de H_{c2} versus $(1-T/T_c)$ obtido a partir dos dados de resistividade mostrados na Figura 3.5 (b) podem ser descritos pela eq. 3.1 com um único valor de $m = 1.4$ para toda região de campo e temperatura estudados.

A Tabela 3.1 mostra um resumo dos resultados obtidos para o composto dopado com elétron $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$.

Tabela 3.1 - Temperatura crítica T_c , expoente m para a equação 3.1, temperatura reduzida T^*/T_c (linha de irreversibilidade) ou T/T_c (campo crítico superior), e campo magnético H no qual m muda de valor. Resultados para as amostras de grãos alinhados e monocristais de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$.

| Amostra | $T_c(\text{K})$ | Medidas magnéticas | | | | Medidas resistivas | | | |
|------------------|-----------------|--------------------|-----------|---------------|-------------------|--------------------|---------------|--------------|-----|
| | | $H_{\parallel c}$ | | $H_{\perp c}$ | $H_{\parallel c}$ | | $H_{\perp c}$ | | |
| | | m | T^*/T_c | H (kOe) | m | m | T/T_c | H (kOe) | m |
| grãos alinhados | 19.8 | 1.8; 4.2 | 0.58 | 1 | 1.6 | — | — | — | — |
| monocristal | 18.5 | 4 | — | — | — | 1.6; 2.4 | 0.58 | 10 | 1.4 |
| monocristal [5] | 20.0 | 1.7; 3.5 | 0.54 | 1 | — | — | — | — | — |
| monocristal [19] | 11.4 | — | — | — | — | 1.6; 3.0 | 0.5 | 10 | — |

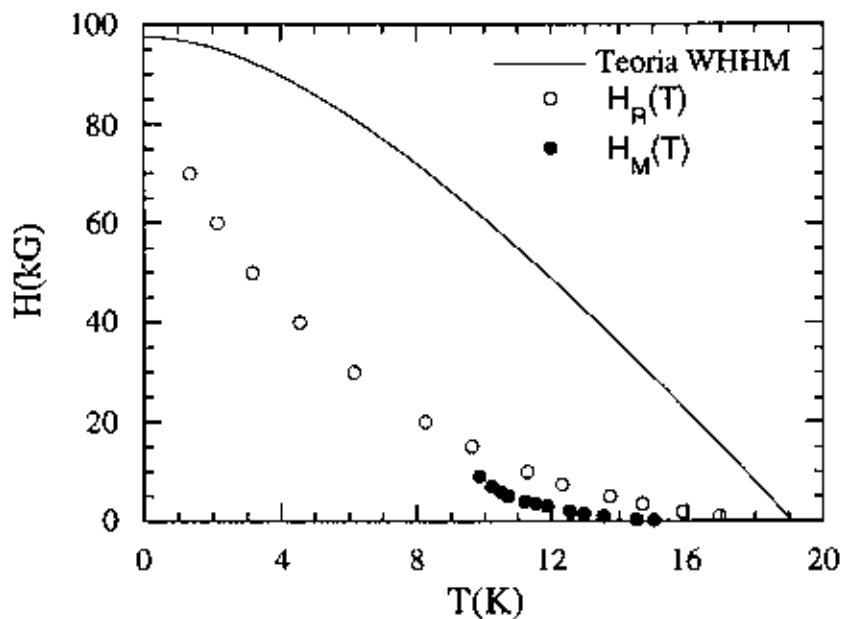
Na Figura 3.6 fazemos uma comparação entre as diversas linhas H - T obtidas para campos aplicados paralelamente ao eixo c , o campo crítico superior $H_{c2}(T)$, a linha de irreversibilidade $H_M(T^*)$ e a linha que representa o comportamento previsto para o campo crítico superior de um supercondutor convencional tipo BCS. As medidas resistivas de $H_{c2}(T)$ estão

representadas por círculos abertos, a linha de irreversibilidade $H_M(T^*)$ por círculos sólidos e, a linha sólida representa o campo crítico superior $H_{c2}(T)$ calculado a partir da teoria de Werthamer, Helfand, Hoenberg e Maki (WHHM) [1] para uma inclinação inicial $(dH_{c2}/dT)|_{T_c} = -0.48$ T/K obtida através da análise de dados para a magnetização reversível $M(H,T)$ [1] utilizando-se do modelo proposto por Hao, Clem et al. [2]. O campo paramagnético limitante $H_{p0} = 1.84 T_c = 36.4$ T foi desprezado pois é muito maior que o campo crítico orbital $H_{c2}^*(0) = 6.48$ T para $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$.

A Figura 3.6 mostra claramente que: i) o campo crítico superior $H_{c2}(T)$ determinado resistivamente, está muito acima da linha de irreversibilidade e ii) $H_{c2}(T)$ não tem a mesma curvatura negativa com a temperatura, além disso está abaixo do $H_{c2}(T)$ previsto pela teoria de supercondutores convencionais (tipo BCS).

Consequentemente, isto traz à tona a questão se a determinação da fronteira no plano H-T através de medidas de resistividade é uma representação fiel do campo crítico superior ou está relacionada com algum outro efeito, já que não é possível extrair a dependência esperada com a temperatura do campo crítico superior $H_{c2}(T)$ a partir destas medidas. Baseado nestas observações, nos parece que, embora as transições resistivas sob campo magnético aplicado destes compostos tenham um comportamento de deslocamentos paralelos sem alargamento como no caso de um supercondutor convencional típico, a linha H-T extraída a partir destas medidas não parece ser o verdadeiro campo crítico superior $H_{c2}(T)$. Sendo assim, os parâmetros termodinâmicos e outras interpretações [3] baseadas nos valores obtidos de $H_{c2}(T)$ a partir de medidas de magnetoresistência não são corretas. Portanto, a afirmação de que o deslocamento paralelo das transições resistivas em campo é remanescente dos supercondutores convencionais do tipo-II [4] pode não ser suficiente para excluir os efeitos dissipativos devido ao movimento das linhas de fluxo nestes materiais.

De fato, a ausência do alargamento das transições resistivas pode estar relacionada ao fato da temperatura crítica destes compostos dopados com elétrons ser muito menor do que a



— Campo crítico superior, linha de irreversibilidade e campo crítico determinado a partir da teoria WHHM. Os valores para a linha de irreversibilidade estão multiplicados por um fator de 10.

temperatura crítica dos compostos dopados com buracos. Uma evidência para tal, refere-se a um experimento de medidas de relaxação de fluxo que mostrou uma energia de ativação para um cristal de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ [5] da ordem da energia de ativação dos compostos dopados com buracos. Portanto se existe algum fenômeno dissipativo devido a movimento de linhas de fluxo nestes compostos, este efeito seria imperceptível nas transições resistivas. Todavia, as características do movimento das linhas de fluxo poderiam ser os responsáveis pela dependência com a temperatura observada para $H_R(T)$. Um exemplo disto seria a dependência com campo e temperatura do potencial de aprisionamento que estaria governando o comportamento de $H_R(T)$. Qualquer que seja o fenômeno responsável pelo comportamento observado de $H_R(T)$, fica a questão quanto ao que efetivamente representa esta linha extraída a partir de medidas de magnetoresistência $R(T,H)$?

Um outro ponto interessante nestes resultados foi a marcante similaridade entre as dependências com a temperatura da linha de irreversibilidade $H_M(T^*)$ e a linha $H_R(T)$ obtida a partir de medidas resistivas. Observamos que em ambas ocorre uma mudança de expoente m para a equação 3.1 que vai de uma dependência fraca na região de campos baixos para uma dependência forte na região de campos altos. Esta mudança ocorre para valores de temperatura reduzida T/T_c (ou T^*/T_c) = 0.5. Uma possível explicação para esta similaridade pode estar relacionada ao fato de que, como anteriormente, as características do movimento das linhas de fluxo se manifestam não somente na linha $H_M(T^*)$ mas também na linha $H_R(T)$.

III.2 - O sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$

Tentando clarear e complementar os resultados no sistema dopado com elétrons obtidos no item anterior, efetuamos um estudo de magnetoresistência $R(T,H)$ para um sistema dopado com buracos. Desta forma, fizemos um estudo em amostras policristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ com $0 \leq x \leq 0.55$. A grande vantagem deste sistema é que ele nos permite

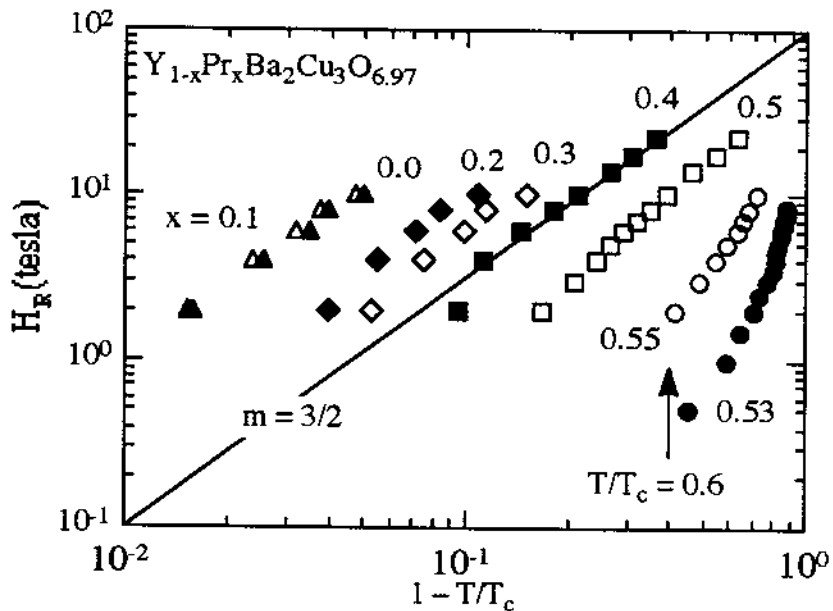


Figura 3.7 - Gráfico log-log de H_R versus $1 - T/T_c$ para as amostras policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.97}$ com $0 \leq x \leq 0.55$.

variar a temperatura crítica do sistema, T_c na faixa $13.5 \leq T_c \leq 92.2$ K. Desta forma, podemos investigar o plano H-T para uma ampla faixa de temperaturas e campos.

Medidas de resistividade elétrica $R(T,H)$ foram feitas em campos magnéticos aplicados de até 23 T. Para os diversos conjuntos de magnetoresistência $R(T,H)$, definimos a temperatura $T(H)$ como a temperatura na qual o valor da resistência cai a 50% do valor da resistência extrapolada do estado normal. Desta forma, foi possível obter as diversas curvas H-T as quais aqui chamamos de $H_R(T)$, para os diversos valores de x estudados ($0 \leq x \leq 0.55$) para o sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.97}$. Os resultados para cada uma das curvas $H_R(T)$ obtidas da maneira acima descrita são mostrados na Figura 3.7 em uma escala log-log para $H_R(T)$ versus $1-T/T_c$. Nesta figura, observamos inicialmente, que para baixas concentrações de Pr os dados de $H_R(T)$ tem uma dependência na forma da eq.(3.1) com $m \approx \frac{3}{2}$.

Para concentrações de Pr acima de 0.4 observamos que existe um desvio do valor $m \approx \frac{3}{2}$ que ocorre para valores de temperatura reduzida $T/T_c \leq 0.6$. Algumas das curvas obedecem a uma única dependência com $m \approx \frac{3}{2}$ para a região do plano H-T na qual foi possível obter dados. Para as amostras com temperaturas críticas muito altas, não foi possível atingir as regiões correspondentes a $T/T_c < 0.6$ pois, não contávamos com valores de campo suficientemente altos. Esta situação foi superada aplicando-se um procedimento de escalonamento para os dados obtidos. Desta forma, para cada uma das amostras (com diferentes concentrações de Pr) da Figura. 3.7 o valor $H_R(T)$ foi normalizado pelo valor do campo $H^\dagger(x)$, o qual definimos como sendo o campo onde T^*/T_c ou $T/T_c = 0.6$. O valor de $H^\dagger(x)$ foi obtido diretamente dos dados para as amostras com $x = 0.5$ e 0.55 a partir da Figura.3.7. Para as amostras com $x \leq 0.4$, os valores de $H^\dagger(x)$ foram obtidos extrapolando-se os valores de $H_R(T)$, utilizando-se a eq.(3.1). Os valores do campo magnético H^\dagger , obtidos com e sem a extrapolação, estão mostrados na Tabela 3.2 para os diferentes valores de x junto com o comprimento de penetração λ (obtidos da referência [6]) e, a temperatura crítica T_c . Com os valores obtidos para x e $H^\dagger(x)$ através do procedimento de escalonamento obtivemos o resultado mostrado na Figura 3.8 em

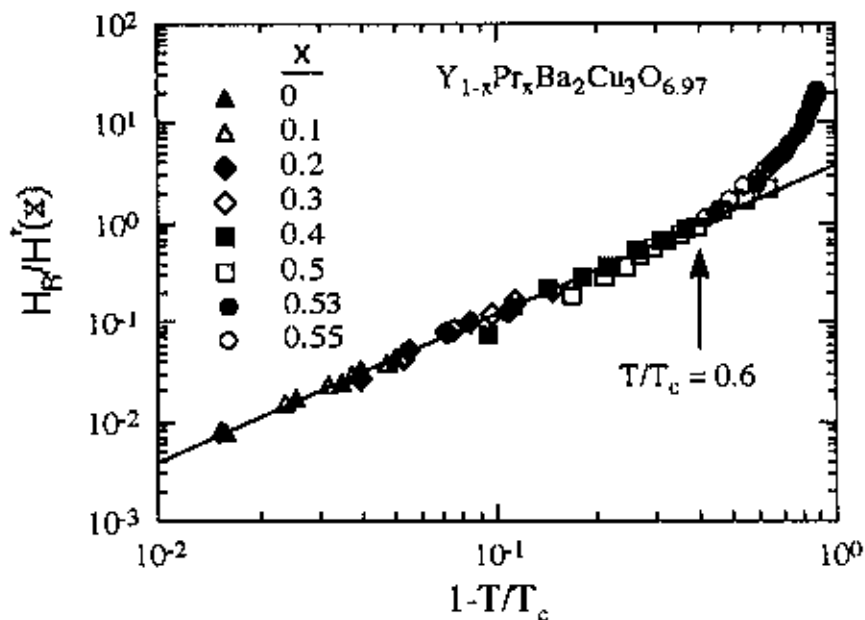


Figura - 3.8 Gráfico log-log de $H_R(T)$ normalizado pelo valor $H^{\dagger}(x)$ obtido a partir do procedimento de escalonamento aplicado para as amostras policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.97}$ com $0 \leq x \leq 0.55$.

um gráfico log-log de $H_R/H^\dagger(x)$ versus $1-T/T_c$ para todas as amostras.

Analisando a curva da Figura 3.8 fica evidente que os dados normalizados de $H_R(T)$, para todos os valores de x , convertem em uma única curva. Como observado nas amostras dopadas com elétrons, existem dois diferentes regimes. Para o regime de campos baixos e temperaturas altas, os dados obedecem a equação (3.1) com $m \approx \frac{3}{2}$. A linha sólida na Figura 3.8 representa este coeficiente. Para o regime de campos altos vê-se, claramente, que os dados desviam daqueles do regime de campos baixos, não obedecendo mais a equação (3.1) com $m \approx \frac{3}{2}$ quando $T^*/T_c \approx 0.6$. Embora não seja possível deduzir explicitamente o tipo de dependência que se tem neste caso, vemos que neste regime, $H_R(T)/H^\dagger(x)$ varia muito mais rapidamente do que com $m \approx \frac{3}{2}$. É importante salientar que esta análise permanece válida, independentemente do

Tabela 3.2 - Temperatura de transição supercondutora T_c , comprimento de penetração λ (ref. [e]), o campo $H^\dagger(x)$ para o qual ocorre a mudança de coeficiente m na eq. 3.1, e valores de x para $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.97}$. A incerteza em $H^\dagger(x)$ é o desvio padrão da interpolação dos dados para a eq. 3.1.

| x | T_c (K) | λ (nm) | $H^\dagger(x)$ (T) |
|------|-----------|----------------|--------------------|
| 0.0 | 91.9 | 143 | 237 ± 17 |
| 0.1 | 88.5 | 172 | 260 ± 15 |
| 0.2 | 73.3 | 193 | 76.0 ± 8.0 |
| 0.3 | 62.5 | 219 | 47.3 ± 4.5 |
| 0.4 | 45.3 | 293 | 26.7 ± 0.7 |
| 0.5 | 31.1 | | 10.4 |
| 0.55 | 22.1 | | 1.8 |
| 0.53 | 12.7 | | 0.4 |

critério escolhido para definição de $T(H)$. Ou seja, embora tenhamos escolhido arbitrariamente o valor de $T(H)$ como sendo 50% do valor extrapolado da resistência do estado normal, nós obtivemos resultados semelhantes quando definimos $T(H)$ como $R/R_n = 10\%$ e 90% , aonde R_n é o valor extrapolado da resistência do estado normal.

Naturalmente, seria interessante comparar a dependência com a temperatura de $H_R(T)$ com a dependência com a temperatura de $H_M(T^*)$, ou seja, medidas magnéticas com medidas resistivas para as mesmas amostras de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.97}$. Porém, tal comparação não foi possível pois, para amostras com $x \geq 0.3$, a determinação da linha de irreversibilidade a partir de medidas de magnetização dc fica limitada à baixos campos ($H < 0.8$ T). A razão está relacionada ao fato de que os íons de Pr têm momentos magnéticos localizados e são fortemente paramagnéticos. Neste caso, quando temos altos campos, a forte contribuição paramagnética dos íons de Pr prevalece com relação à resposta supercondutora diamagnética. Isto faz com que a sensibilidade do equipamento decresça e torna difícil a filtragem do pequeno sinal diamagnético a partir do "background" paramagnético que é muito maior. Conseqüentemente, a região de altos campos e baixa temperatura da linha de irreversibilidade $H_M(T^*)$ no plano H-T torna-se inacessível.

Os resultados obtidos até agora têm uma semelhança muito grande com os resultados obtidos para os compostos dopados com elétrons no item anterior. Dado a esta semelhança de comportamentos, decidimos aplicar o mesmo procedimento de escalonamento para as amostras do item anterior. A comparação mostrou-se mais efetiva quando estendemos ainda mais este procedimento para resultados obtidos da literatura para diferentes compostos supercondutores de alta temperatura crítica. Comparamos não apenas os diferentes compostos, mas também diferentes métodos de medidas da linha H-T. Obtivemos então, da literatura, os seguintes resultados 1) medidas da componente real da susceptibilidade magnética ac, $\chi_{ac}(T,H)$ obtidas por Seidler et al. [7] em um monocristal de $YBa_2Cu_3O_x$ para $H \parallel c$, no qual a temperatura crítica da amostra foi variada de 7 a 17 K utilizando-se sucessivos tratamentos térmicos à temperatura

ambiente, 2) medidas de magnetização dc $M(T,H)$ para o sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ para Hlle obtidas por Kadowaki and Mochiku [8] e, 3) medidas de magnetização dc $M(T,H)$ obtidas da referência [5] para o composto dopado com elétrons (monocristal) $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ em campos aplicados paralelamente ao eixo c .

Nesta análise usamos a nomenclatura que temos usado até agora, ou seja, $H_M(T^*)$ e $H_R(T)$, como sendo, respectivamente, a linha de irreversibilidade obtida de medidas de magnetização dc, $M_{dc}(T,H)$, e magnetoresistência, $R(T,H)$. Acrescentamos $H_\chi(T^*)$ como sendo a linha H-T obtida a partir de medidas da componente real da susceptibilidade magnética ac, $\chi_{ac}(T,H)$.

Aplicamos então, o procedimento de escalonamento aos dados mencionados no parágrafo anterior. Desta forma, escolheu-se o campo característico H^\dagger para cada caso, ou seja, o valor de H_M , H_R ou H_χ para o qual T^*/T_c ou $T/T_c = 0.6$. Feito isto, construímos as curvas em um gráfico log-log de $H_M(T^*)/H^\dagger$, $H_R(T)/H^\dagger$ e $H(T)/H^\dagger$ para cada um dos sistemas. Na Figura 3.9 mostramos o gráfico log-log de $H_M(T^*)/H^\dagger$ e $H_R(T)/H^\dagger$ em função de $1-T^*/T_c$ ou $1-T/T_c$ para as amostras do item III-1, ou seja, a amostra de grãos alinhados, um monocristal e um terceiro monocristal cujos dados foram obtidos da referência [5] para o composto dopado com elétrons $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ em campos aplicados paralelamente ao eixo c . Na Figura 3.10 apresentamos o mesmo tipo de análise a partir de medidas tiradas por Seidler et al. [7] em um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ também para Hlle, no qual a temperatura crítica da amostra foi variada de 7 a 17K. Na Figura 3.11 mostramos os dados escalonados de $H_M(T^*)/H^\dagger$ (para Hlle) para um monocristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ a partir de medidas tiradas por Kadowaki and Mochiku [8]. Todos estes resultados são mostrados, simultaneamente, na Figura 3.12. Nas três situações os dados obedecem a eq. 3.1 a qual tem uma clara mudança de coeficiente m de $m \approx \frac{3}{2}$ para uma dependência mais forte, ou seja um valor maior do coeficiente m , quando $T^*/T_c \approx 0.6$. É interessante notar que para a amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8+\delta}$ também observamos uma mudança no valor do coeficiente m que ocorre quando $T^*/T_c \approx 0.6$ apesar de que neste caso, m

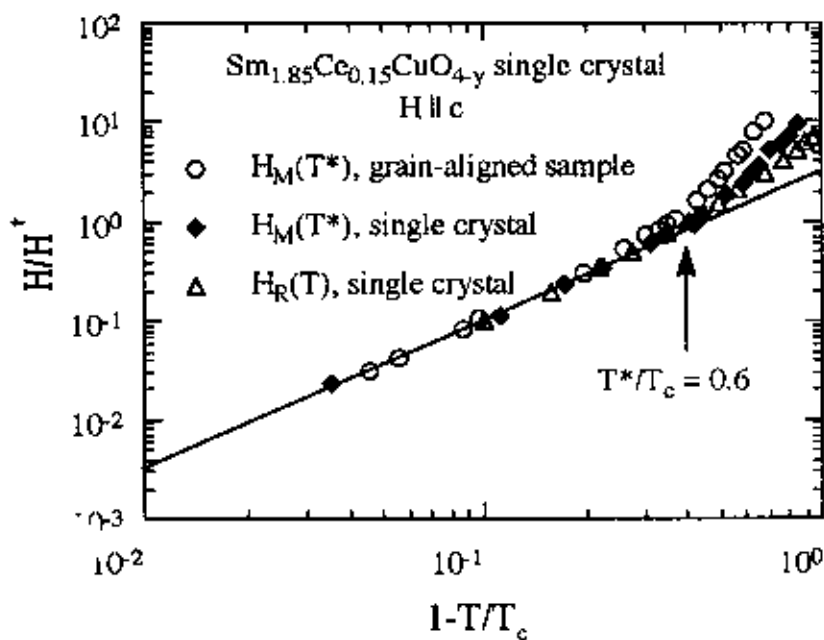


Figura - 3.9 Gráfico log-log de $H_R(T)$ e $H_M(T^*)$ normalizado pelo valor $H^\dagger(x)$ obtido a partir do procedimento de escalonamento aplicado para as amostras de grãos alinhados, um monocristal (do item anterior) e um terceiro monocristal cujos dados foram obtidos da referência [5]

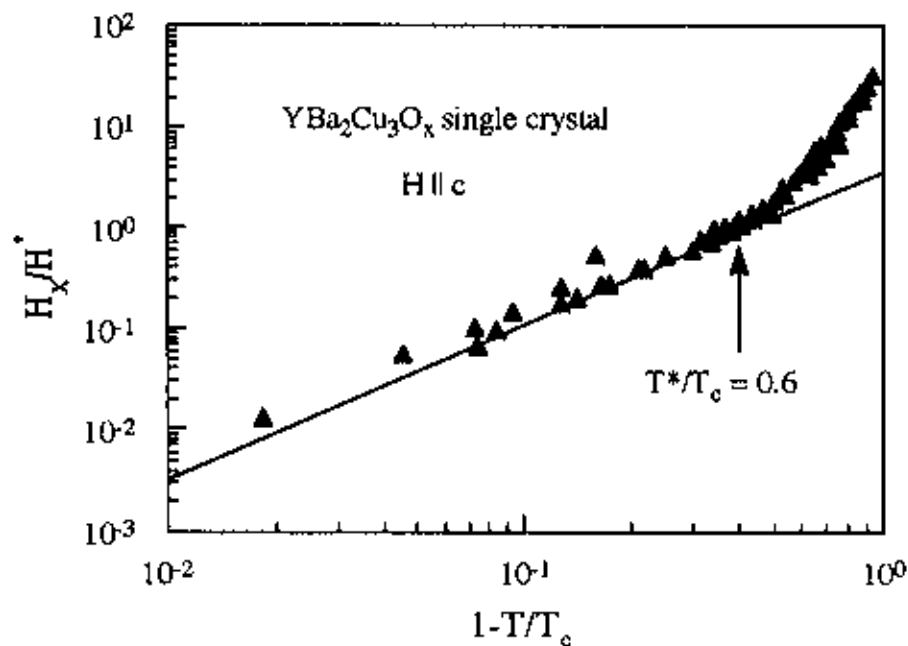


Figura - 3.10 Gráfico log-log de $H_x(T)$ normalizado pelo valor $H_x^*(x)$ obtido a partir do procedimento de escalonamento aplicado em um monocristal de YBa₂Cu₃O_x da referência [7]

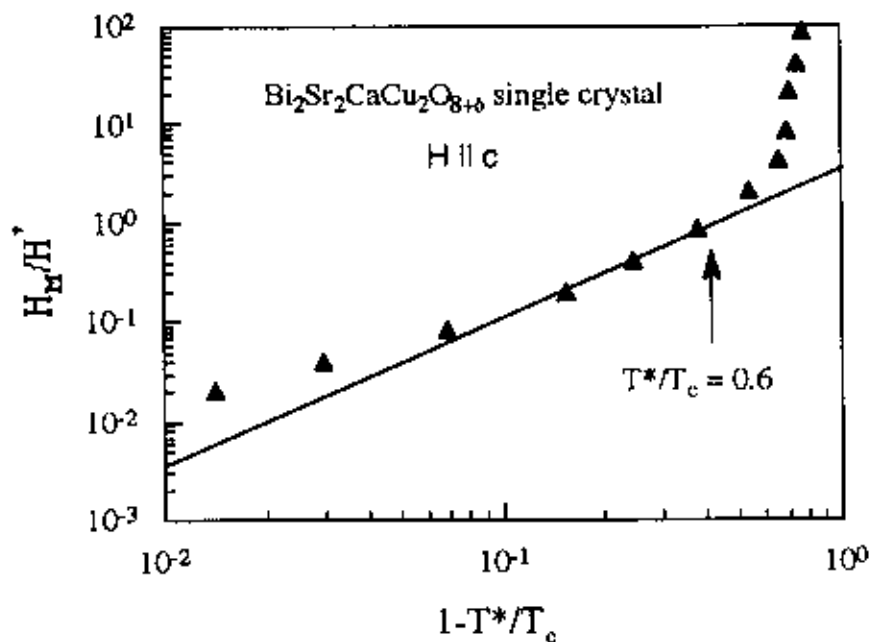


Figura - 3.11 Gráfico log-log de $H_M(T)$ normalizado pelo valor $H^\dagger(x)$ obtido a partir do procedimento de escalonamento aplicado para um monocristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ da referência [8].

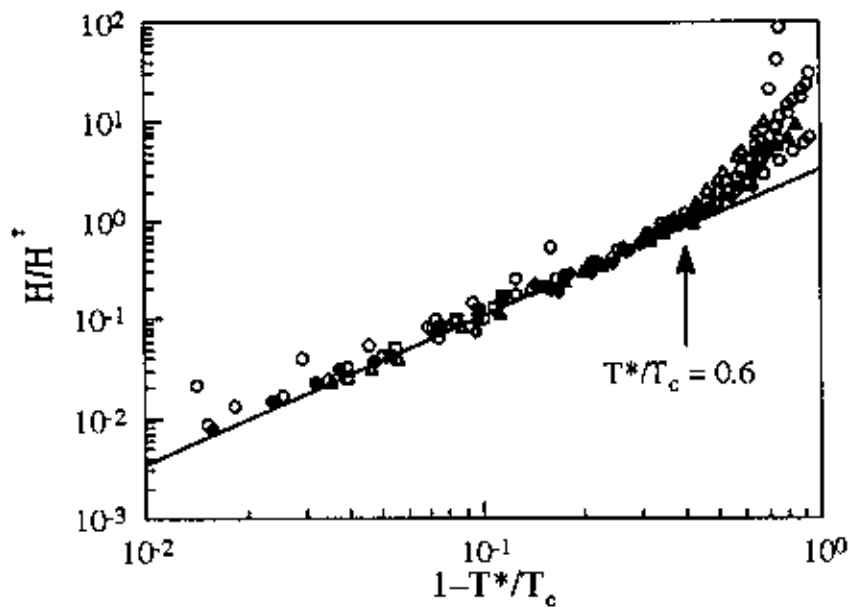


Figura 3.12 - Gráfico log-log de todos os dados das figuras 3.8, 3.9, 3.10 e, 3.11.

adquire o valor 1.0 ao invés de 1.5 para $T^*/T_c > 0.6$. Nota-se também, que a dependência com a temperatura de $H_M(T^*)/H^*$, na região de dependência mais forte em m (abaixo de $T^*/T_c \approx 0.6$), não pode ser caracterizada por um único coeficiente para as diferentes famílias de supercondutores.

Vemos portanto, que a presença de uma mudança de coeficiente m para a eq. 3.1 separando uma região de uma dependência fraca em m para uma região com uma dependência mais forte em m , a qual ocorre para valores de temperatura reduzidas $T/T_c \approx 0.6$, parece ser uma característica comum a todos os materiais cerâmicos de alta temperatura crítica sejam dopado com buracos ou elétrons. Adicionalmente, vemos que as diversas linhas H - T , $H_R(T)$, $H_M(T)$ e $H_\chi(T)$ tem todas a mesma dependência com a temperatura, mesmo nos materiais de baixa temperatura crítica.

De acordo com o modelo da linha de irreversibilidade proposto por Yeshurun e Malozemoff [3] o expoente m da equação 3.1 é governado pela física do potencial de aprisionamento. Uma vez que temos para todas as curvas o mesmo tipo de dependência é razoável supor que o mesmo fenômeno físico esteja presente em todos os casos. Sendo assim, o fato de termos dois diferentes coeficientes m para os nossos resultados de linha de irreversibilidade pode significar que temos dois regimes diferentes, cada qual sendo governado por uma das diferentes dependências do potencial de aprisionamento com a temperatura e/ou com o campo.

Um modelo baseado na dinâmica da rede de vórtices pode explicar o comportamento que observamos. Este modelo [10] consiste em se estabelecer uma distância de separação característica entre os vórtices a qual denotamos por a^* . Quando a separação entre as linhas de fluxo $a_0 \approx (\Phi_0/H)^{1/2}$ excede a^* , o conjunto das linhas de fluxo tornam-se fracamente correlacionadas, e as flutuações induzidas por aprisionamento dos vórtices são suavizadas para todo o conjunto de linhas de fluxo. Este regime leva a um expoente para a linha de irreversibilidade de $m \approx \frac{3}{2}$. Para campos mais fortes, os quais são caracterizados por $a_0 < a^*$, as

linhas de fluxo endurecem num conjunto mais rígido, então efeitos de aprisionamento tornam-se verdadeiramente coletivos; neste regime o expoente é $m \approx 3$. A mudança de coeficiente ocorre para o campo H^* no qual o espaçamento entre as linhas de fluxo é igual a a^* , isto é,

$$a^* = (2\Phi_0/\sqrt{3}H^*)^{1/2} \quad (4.3)$$

Comparando a^* com λ (transverso ao campo), o campo extraído de medidas de magnetização no qual a mudança de coeficiente ocorre, corresponde a um espaçamento entre as linhas de fluxo de aproximadamente $\lambda/4$ para $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\lambda/8$ para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ deficiente em oxigênio [11]. Esta diferença entre estes dois valores pode ter sua origem devido ao erro introduzido pelo uso de diferentes métodos para a estimativa de λ . O pequeno valor de λ ($\lambda_{ab} \approx 1400 \text{ \AA}$ [6]) em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sugere que o começo de correlações fortes deve ocorrer a campos muito maiores ($H \geq 2 \text{ T}$ para **Hllc**). Este modelo está de acordo com os dados obtidos por Seaman et al. [6] quanto à dependência do comprimento de penetração λ com a concentração de Pr, que mostram que o valor do campo para o qual ocorre a mudança do coeficiente m nestas amostras, é maior para amostras com menor comprimento de penetração.

Uma questão que surge naturalmente a partir da análise que conduzimos refere-se a possibilidade de aplicação deste procedimento de escalonamento da linha de irreversibilidade aos supercondutores convencionais (sem planos de cobre), nos quais a linha de irreversibilidade e o campo crítico superior são praticamente indistinguíveis. Até o presente momento, as evidências experimentais são poucas para esses materiais. Rossel et al. [12] obtiveram uma mudança de coeficiente em $H_M(T^*)$ de $m \approx \frac{3}{2}$ para um comportamento exponencial ao redor de $T^*/T_c \approx 0.8$ para o composto de PbMo_6S_8 . Visani et al. [14] observaram uma mudança de coeficiente em $H_\chi(T^*)$ de $m \approx 1.3$ para $m \approx 4.2$ ocorrendo em $T^*/T_c \approx 0.9$ no supercondutor "heavy-fermion" URu_2Si_2 .

III.3 - O sistema $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$

A complementação do estudo da linha de H-T iniciada nos últimos dois itens, finaliza agora com um estudo sistemático em monocristais do composto $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Os monocristais utilizados foram preparados da maneira descrita no capítulo-1. Foi possível selecionar uma série de quatro cristais com temperaturas críticas de 7 ($x \approx 0.17$), 11 ($x \approx 0.14$), 15 ($x \approx 0.16$) e 19K ($x \approx 0.16$). Todos os cristais tinham transições estreitas com $\Delta T_c \leq 1\text{K}$. A Figura 3.13 mostra a resistividade normalizada em função da temperatura dos cristais selecionados.

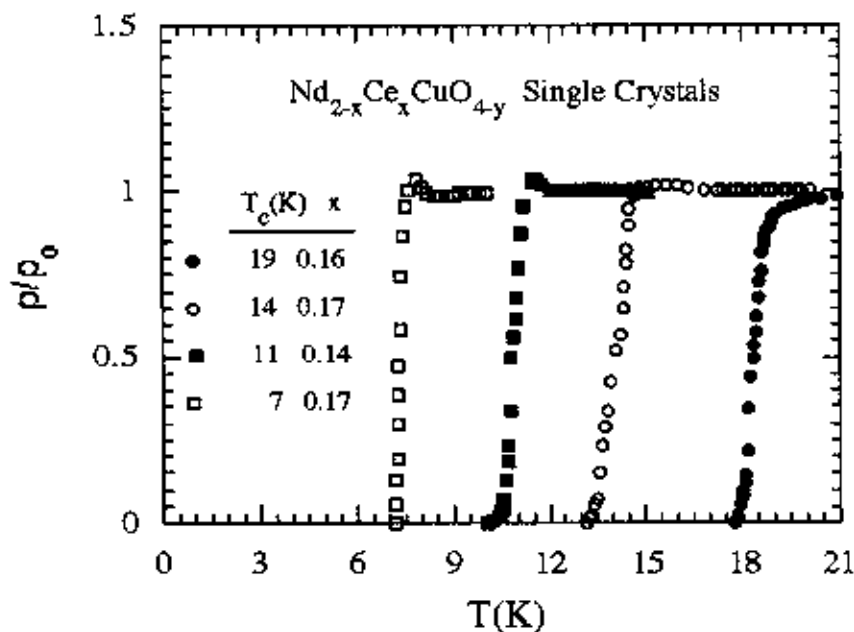


Figura 3.13 - Resistividade normalizada em função da temperatura para 4 monocristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ com diferentes concentrações de Ce e temperatura crítica T_c .

Todos os cristais têm estados normais metálicos como mostra a Figura 3.14. Nota-se, entretanto, que conforme a temperatura crítica dos cristais é reduzida, ocorre um aumento da resistividade logo antes da transição. Nota-se também, que o valor da razão entre a resistividade

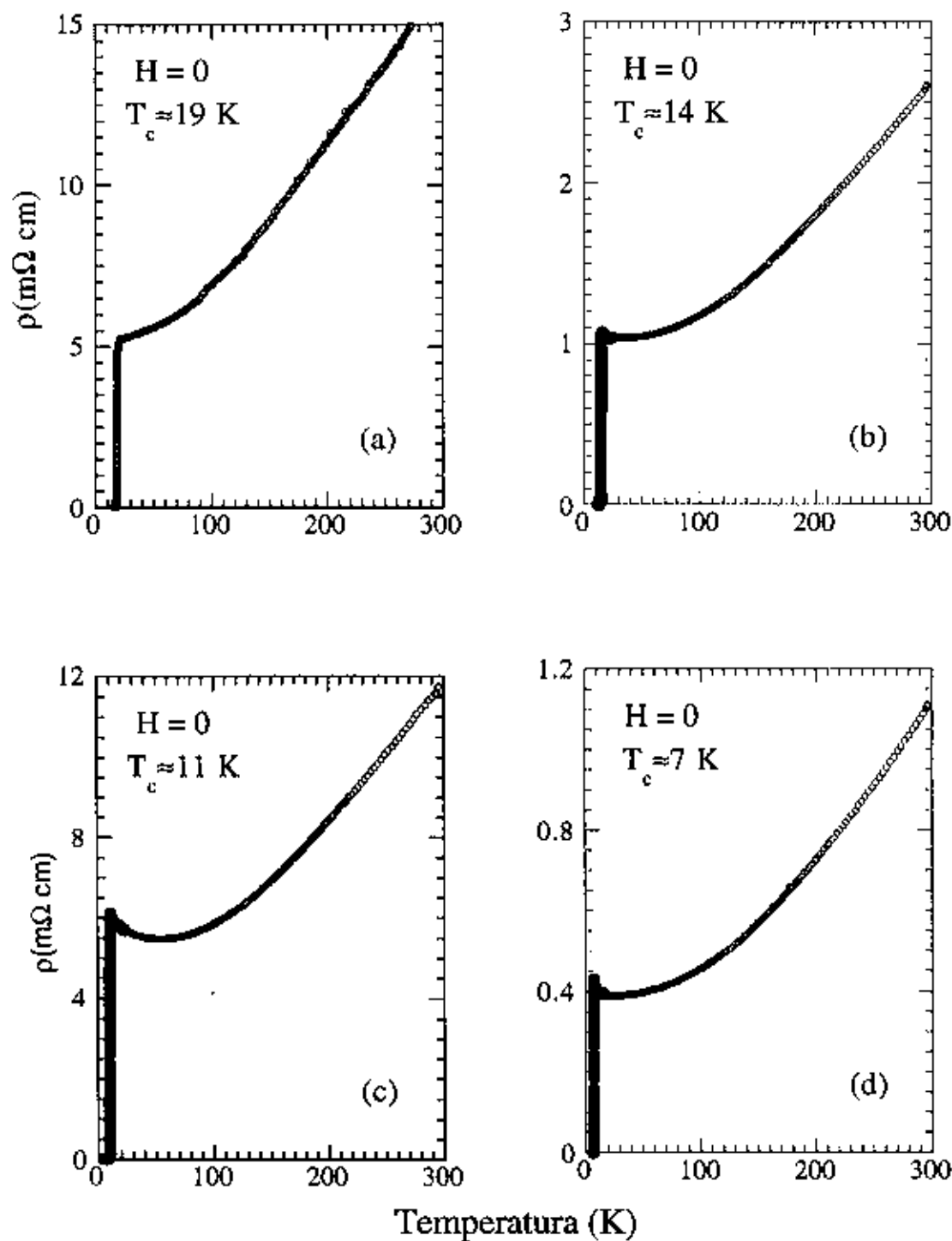


Figura 3.14 - Comportamento da resistividade do estado normal para as 4 amostras da figura 3.13. (a) $T_c \approx 19\text{K}$, (b) $T_c \approx 14\text{K}$, (c) $T_c \approx 11\text{K}$, (d) $T_c \approx 7\text{K}$.

à temperatura ambiente e antes da transição, permanece aproximadamente o mesmo para as 4 amostras, $2.5 \leq \rho_{300}/\rho_{25} \leq 3.0$.

Para as quatro amostras da Figura 3.14 foram feitas medidas de magnetoresistência em campos magnéticos de até 60 kOe para ambas as direções cristalográficas do cristal, perpendicular e paralela ao eixo c com corrente aplicada ao plano basal ab . Os resultados estão mostrados nas Figuras 3.15, 3.16, 3.17, e 3.18. O campo magnético aplicado H para ambas as direções resulta no esperado deslocamento paralelo das transições para os cristais com temperatura crítica $T_c \approx 19K$ e $14K$ (Figuras. 3.15 e 3.16), um comportamento característico dos compostos dopados com elétrons (como vimos na introdução). Entretanto, para os cristais com temperatura crítica menor, observa-se uma mudança gradual da resistividade, a qual desvia-se do comportamento de deslocamentos paralelos para temperaturas abaixo de $4K$. Para a amostra com $T_c \approx 11K$ (Figura 3.17) a transição supercondutora a partir de $H = 12.5$ kOe adquire uma curvatura negativa até as mais baixas temperaturas sem exibir nenhum ponto de inflexão. Para $H = 15kOe$, esta curvatura evolui inicialmente para um decréscimo lento da resistividade seguido por um decréscimo abrupto ao redor de $T \approx 1.1K$. O efeito do campo magnético é ainda mais dramático para o cristal com $T_c \approx 7K$, como mostra a Figura 3.18. Para este cristal, a dependência com o campo aplicado é bastante original e evidencia-se para valores de campos por volta de $1kOe$. Para o campo aplicado de $1kOe$, a resistividade inicialmente decresce com a temperatura, cai a zero e volta a crescer abaixo de $2K$ passando por um máximo por volta de $1.1K$. Depois disto ocorre uma segunda transição, a qual é ainda mais estreita do que a transição original. Conforme o campo magnético é aumentado a segunda transição torna-se ainda mais estreita. Esse comportamento anômalo também foi observado em outros dois monocristais com aproximadamente a mesma temperatura crítica. É interessante notar que $1.1K$, a temperatura na qual ocorre a segunda transição, é também muito próxima da temperatura de Néel para o ordenamento magnético dos íons de Nd^{3+} . Para $H \perp c$, as transições resistivas não mostram nenhum comportamento anômalo e ainda seguem o mesmo comportamento de

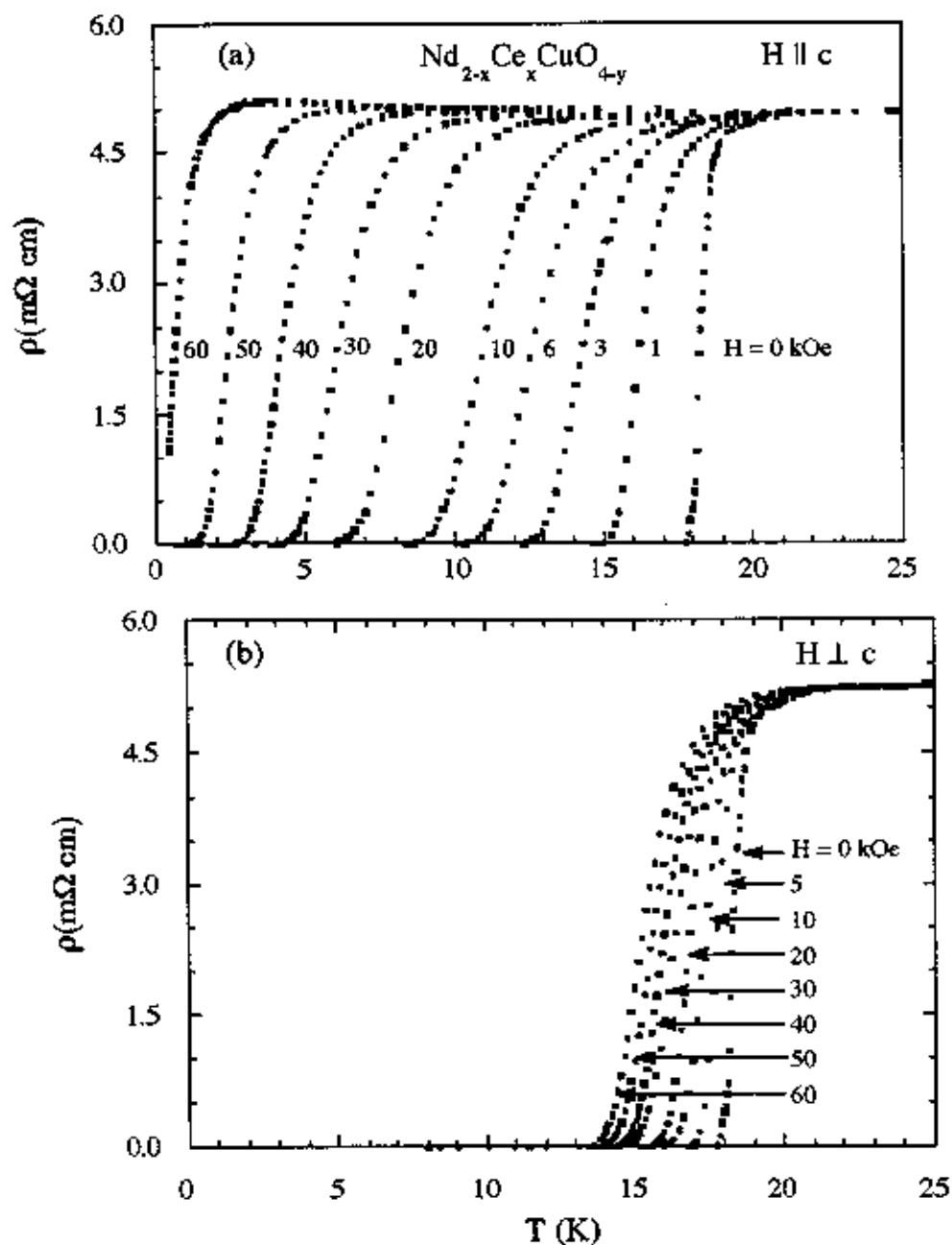


Figura 3.15 - Resistividade elétrica ρ em função da temperatura T para o monocristal com $T_c \approx 19\text{K}$ em campo magnético aplicado de até 6T (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo c .

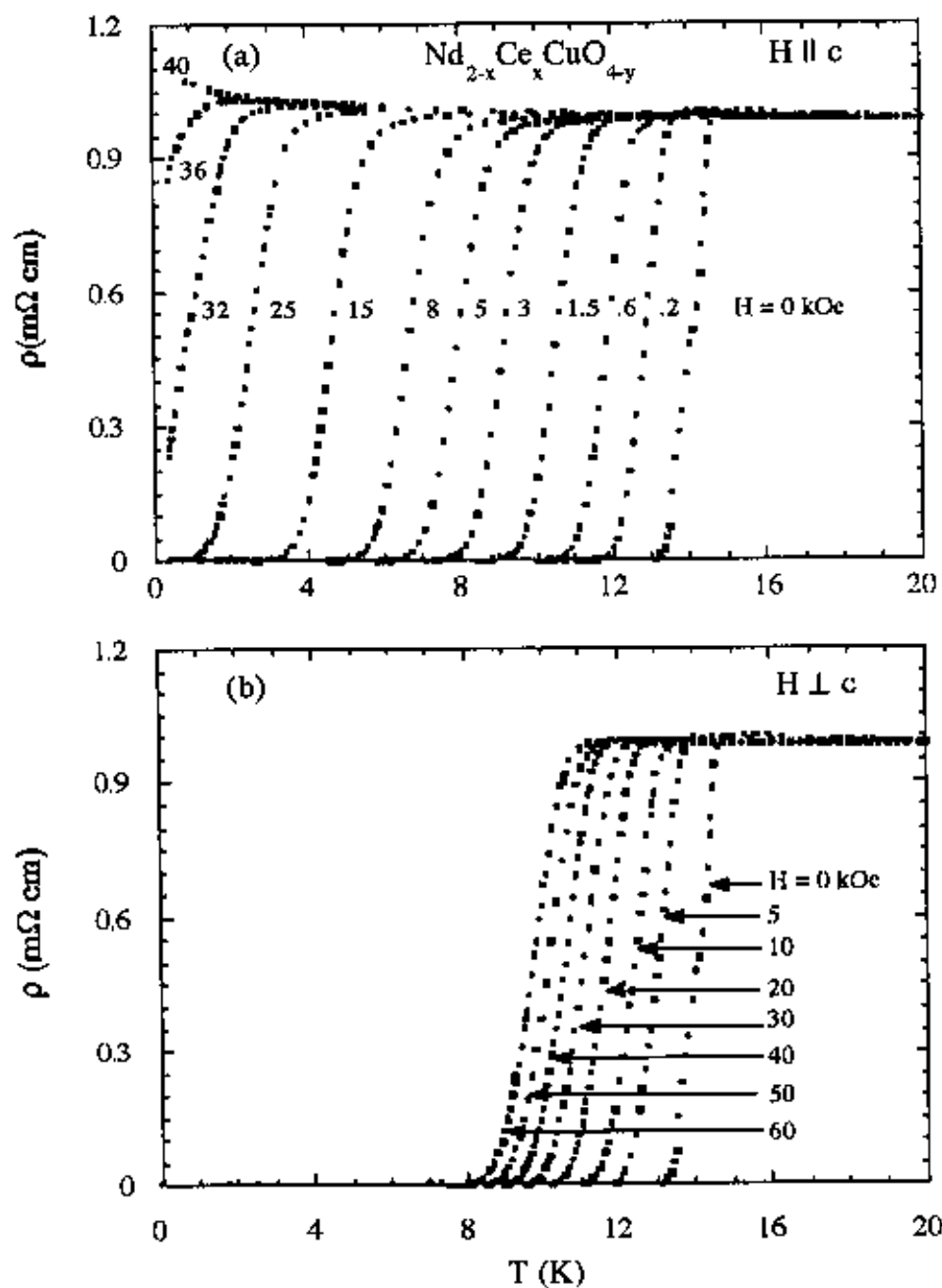


Figura 3.16 - Resistividade elétrica ρ em função da temperatura T para o monocristal com $T_c \approx 14\text{K}$ em campo magnético aplicado de até 6T (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo c .

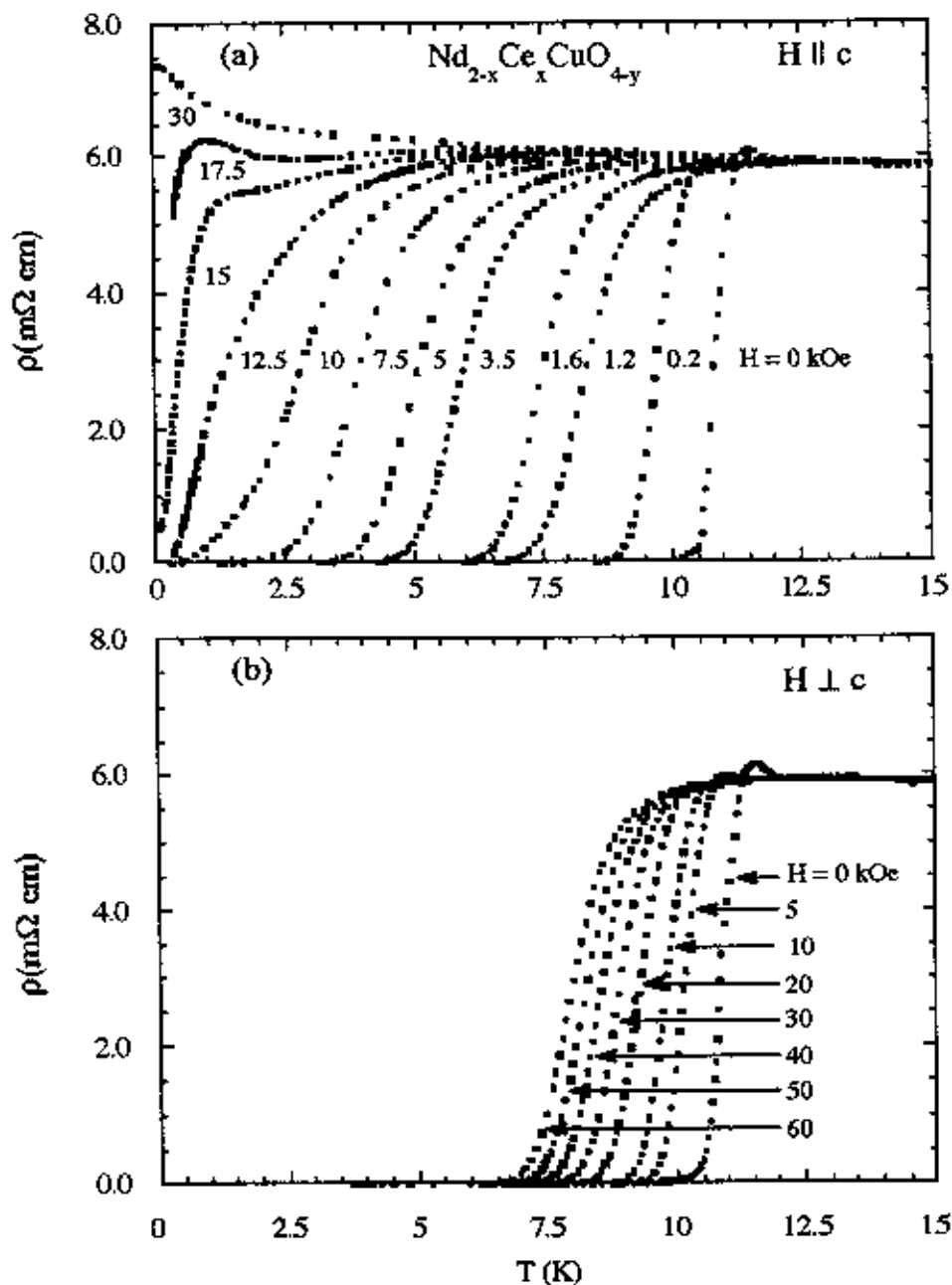


Figura 3.17 - Resistividade elétrica ρ em função da temperatura T para o monocristal com $T_c \approx 11\text{K}$ em campo magnético aplicado de até 6T (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo c .

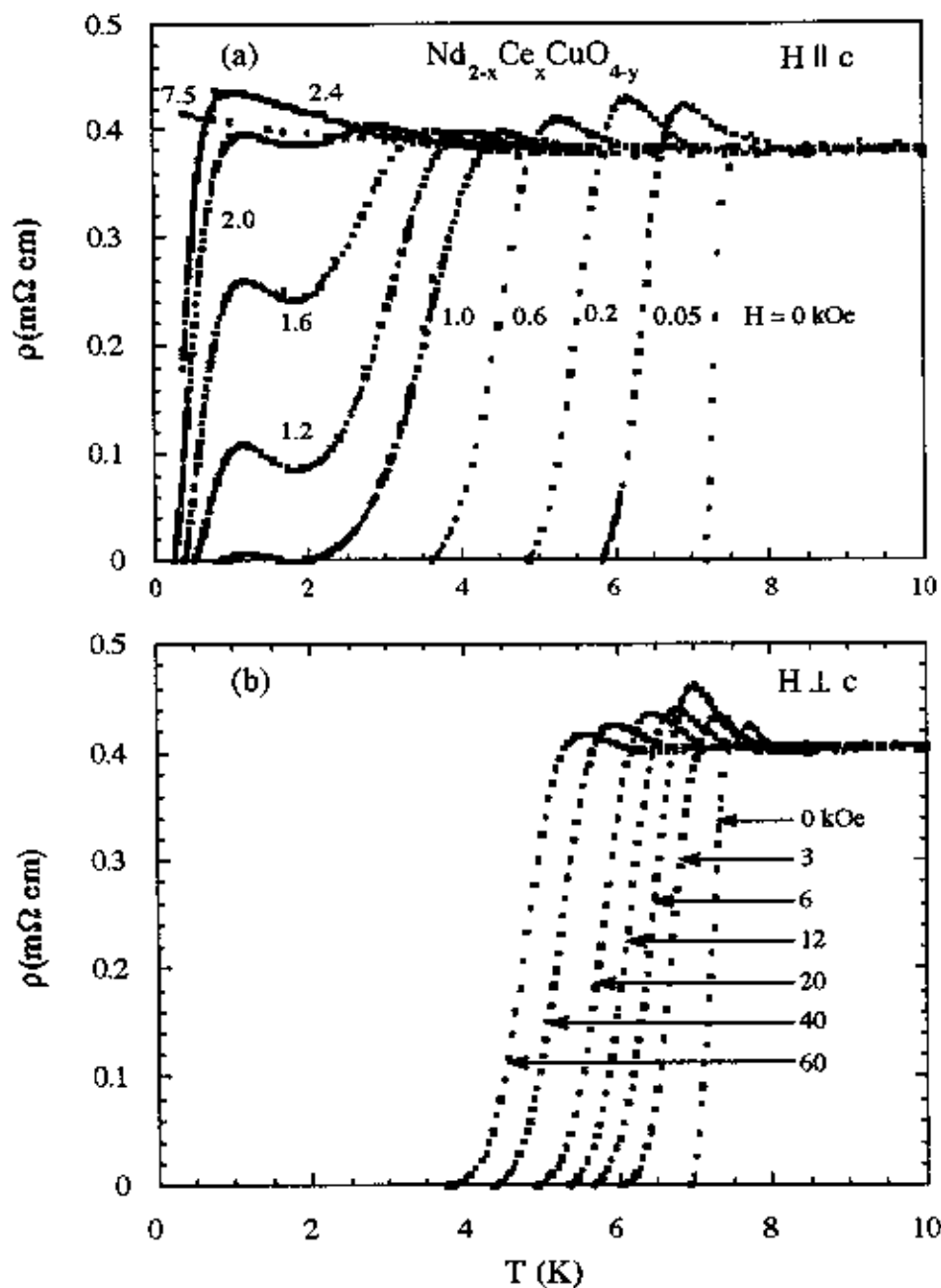


Figura 3.18 - Resistividade elétrica ρ em função da temperatura T para o monocristal com $T_c \approx 7\text{K}$ em campo magnético aplicado de até 6T (a) paralelamente e (b) perpendicularmente ao eixo c .

deslocamento paralelo e sem alargamento das transições. Também é possível observar na Figura 3.18 um pico resistivo logo antes da transição supercondutora. A magnitude deste pico cresce e decresce com o campo magnético aplicado.

As fronteiras de fase no plano H-T foram obtidas a partir da dependência com a temperatura para os dados das curvas de resistividades, os quais acabamos de apresentar. Desta forma, T para cada valor de campo, foi definido como a temperatura na qual o valor da resistividade ρ cai para 50% do valor extrapolado da resistividade no estado normal. Na Figura 3.19 mostramos um gráfico de H/H_0 em função da temperatura reduzida T/T_c para os 4 cristais, para as duas configurações de campo, onde T_c é a temperatura crítica na ausência de campo magnético aplicado. O fator de normalização H_0 , para as duas direções de campo aplicado é o mesmo, e foi obtido utilizando os coeficientes de interpolação gerados a partir dos dados experimentais para $H \parallel c$. De posse destes coeficientes extrapolamos numericamente, até $T = 0$ K, as curvas de H-T.

Para $H \parallel c$, podemos distinguir basicamente dois regimes. As curvas de H/H_0 praticamente se sobrepõe para $0 \leq T/T_c \leq 0.4$ e desviam deste comportamento para $T/T_c < 0.4$. Em particular, podemos distinguir um deslocamento para baixo nas curvas de H-T para os cristais com $T_c \leq 11$ K, seguido de um crescimento acentuado para $T/T_c < 0.2$, o que reflete a pequena influência do campo magnético aplicado nas transições à baixas temperaturas, as quais são bastante estreitas, como vimos nas Figuras 3.17 e 3.18. Para $H \perp c$, as curvas de H-T exibem uma curvatura positiva próxima a T_c , e as amostras comportam-se qualitativamente da mesma maneira, sem nenhuma mudança dramática de uma amostra para outra, como observado na outra direção. Observa-se contudo, que a linha para a amostra com $T_c \approx 19$ K está abaixo da linha para a amostra com $T_c \approx 14$ K. É importante salientar que o comportamento aparentemente descontínuo na amostra de 7 K para $H \parallel c$ (Figura 3.19 (a), círculos cheios) deve-se ao método utilizado para determinação da fronteira H-T (T é a temperatura na qual a resistividade ρ cai a 50% do valor do estado normal extrapolado). Quando se usa este critério nesta amostra, em

particular, a linha correspondente a 50% cruza as curvas de resistividade à temperaturas muito mais baixas para as curvas nas quais observa-se a dupla transição. Isto dá a impressão de um comportamento descontínuo na linha $H - T$. A tabela 3.3 mostra os valores obtidos para os parâmetros supercondutores e parâmetros do estado normal obtidos a partir das curvas $H-T$ e das curvas de resistividade sem campo aplicado. Como foi discutido anteriormente, os valores para o comprimento de coerência de Ginsburg-Landau são um limite superior dos valores reais. Observamos que estes valores aumentam no plano ab conforme se reduz a temperatura crítica das amostras, simultaneamente os valores na direção c diminuem. O estado normal de todas as amostras obedece a seguinte equação:

$$\rho = \rho_0 + AT^2 \quad (3.2)$$

Esta equação é obedecida para $25 \leq T \leq 200$ K e, este comportamento em T^2 é consistente com o modelo de líquido de Fermi para espalhamento elétron-elétron. Vemos também na tabela 3.3 que o termo de espalhamento elétron-elétron diminui conforme T_c é reduzida.

Da mesma maneira que fizemos nos itens anteriores, mostramos na Figura 3.20 os gráficos de $H - T$ para cada uma das amostras na forma de $\log H$ versus $\log (1-T/T_c)$. Nesta figura vemos inicialmente que os dados obedecem a equação 3.1. Observa-se também nestas amostras, uma mudança no valor do expoente m para todos os cristais com exceção do cristal com $T_c \approx 7$ K. Esta mudança passa de uma dependência fraca, $m \approx 1.6 - 1.8$, em baixos campos para uma dependência mais forte, $m \approx 2.0 - 2.4$, para altos campos ocorrendo sempre para $T/T_c \approx 0.7$ e $H \approx 2$ kOe. Entretanto, para o cristal com $T_c \approx 7$ K o regime de baixos campos parece desaparecer de forma que os dados podem ser descritos com um único expoente $m \approx 2.3$ para quase toda faixa de temperatura. O desvio observado da equação 3.1 para $T/T_c > 0.5$ está unicamente relacionado com o comportamento anômalo da magnetoresistência discutido anteriormente. A tabela 3.4 sumariza os valores obtidos para as amostras com a equação 3.1.

Tabela 3.3

Parâmetros do estado normal e do estado supercondutor para os monocristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$.

| x^a (± 0.01) | T_c^b (K) | ΔT_c (K) | ρ_0^d ($\text{m}\Omega \text{ cm}$) | A^e ($10^{-6} \text{ m}\Omega \text{ cm K}^{-1}$) | $H_{ }(0)^f$ (T) | $\xi_{ab}(0)^g$ (Å) | $\xi_c(0)^g$ (Å) |
|-------------------------|----------------|---------------------|---|--|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 0.16 | 18 | 0.24 | 5.16 | 162.0 | 6.37 | 72 | 14.4 |
| 0.17 | 14 | 0.58 | 1.00 | 19.5 | 3.50 | 97 | 14.1 |
| 0.14 | 11 | 1.00 | 5.10 | 82.0 | 1.55 | 146 | 11.4 |
| 0.17 | 7 | 0.85 | 0.38 | 8.9 | 0.37 | 298 | 6.8 |

^aConcentração de Ce determinado a partir de análise de microsonda.^b T_c = temperatura para qual a resistividade elétrica cai à 50% do valor extrapolado do estado normal.^c ΔT_c = largura de transição definida como $(T_{0.9} - T_{0.1})$, onde $T_{0.9}$ e $T_{0.1}$ são os valores de T para os quais a resistividade elétrica cai à 90 e 10% do valor extrapolado do estado normal, respectivamente.^dResistividade residual^eCoefficiente da temperatura determinado a partir da interpolação, $\rho = \rho_0 + AT^2$ for $30 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$.^fvalores extrapolados para $T = 0 \text{ K}$.^gvalores do limite superior do comprimento de coerência de Ginsburg-Landau deduzidos a partir do valor da inclinação inicial das curvas H-T.

As investigações prosseguiram para a amostra de $T_c \approx 7 \text{ K}$ para tentar entender o comportamento anômalo observado na resistividade sob campo magnético aplicado. Desta forma fizemos um estudo sistemático da dependência da resistividade com a corrente aplicada para correntes até 3 mA. O resultado para os efeitos do aumento da corrente aplicada na resistividade $\rho(T)$ para a amostra com $T_c \approx 7 \text{ K}$ está ilustrado na Figura 3.21. Vemos que o efeito da corrente aplicada é especialmente interessante para o pico de resistividade que aparece logo antes da transição supercondutora. A evolução deste pico conforme a corrente aplicada é aumentada está mostrado no detalhe da Figura 3.21. É interessante notar que a magnitude do pico decresce conforme a corrente aplicada aumenta. Para uma corrente de 3 mA o pico desaparece completamente.

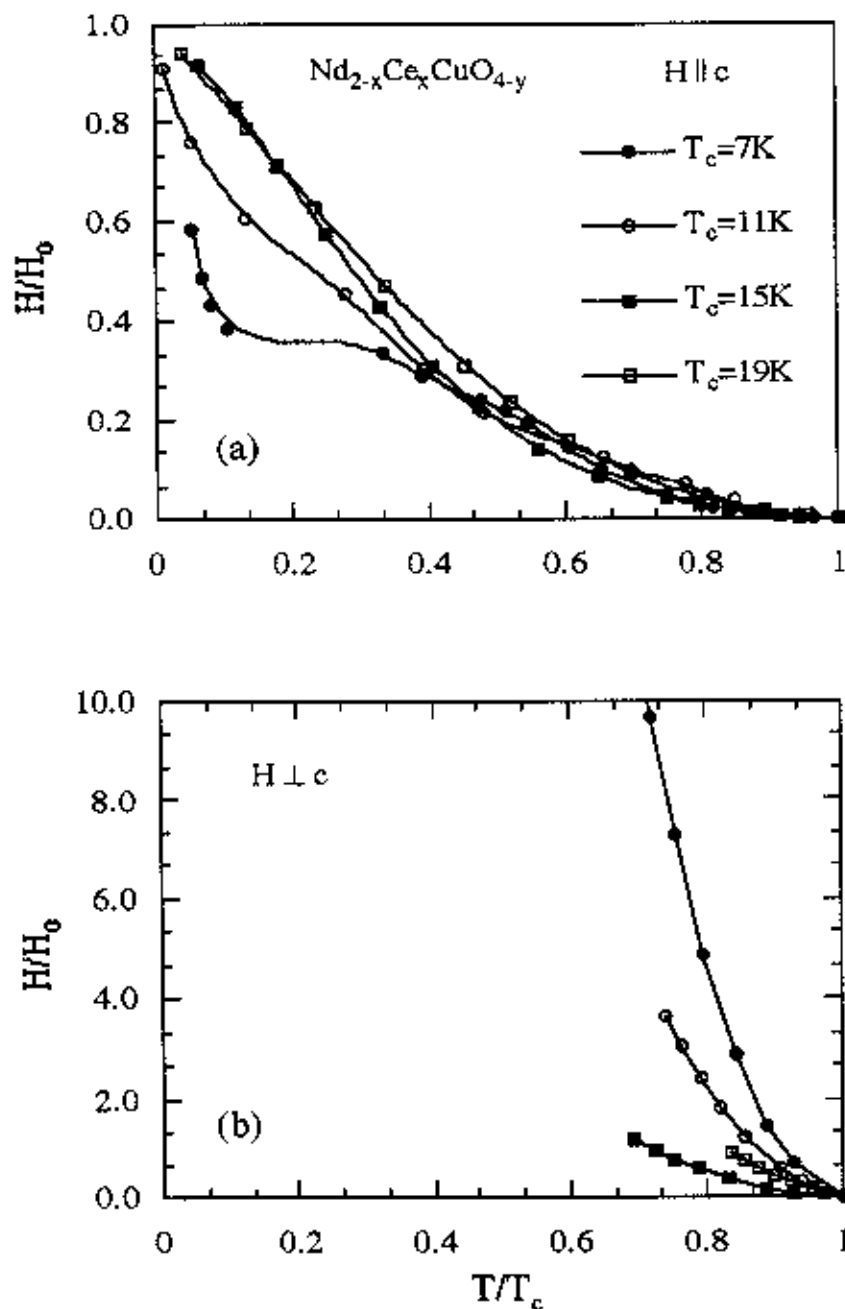


Figura 3.19 - Campo magnético aplicado normalizado H/H_0 vs temperatura reduzida T/T_c para cristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ para campo de até 6 T (a) Paralelo c , (b) perpendicular ao eixo c dos cristais. H_0 é o campo magnético extrapolado até $T = 0$ e T_c é a temperatura crítica a campo zero.

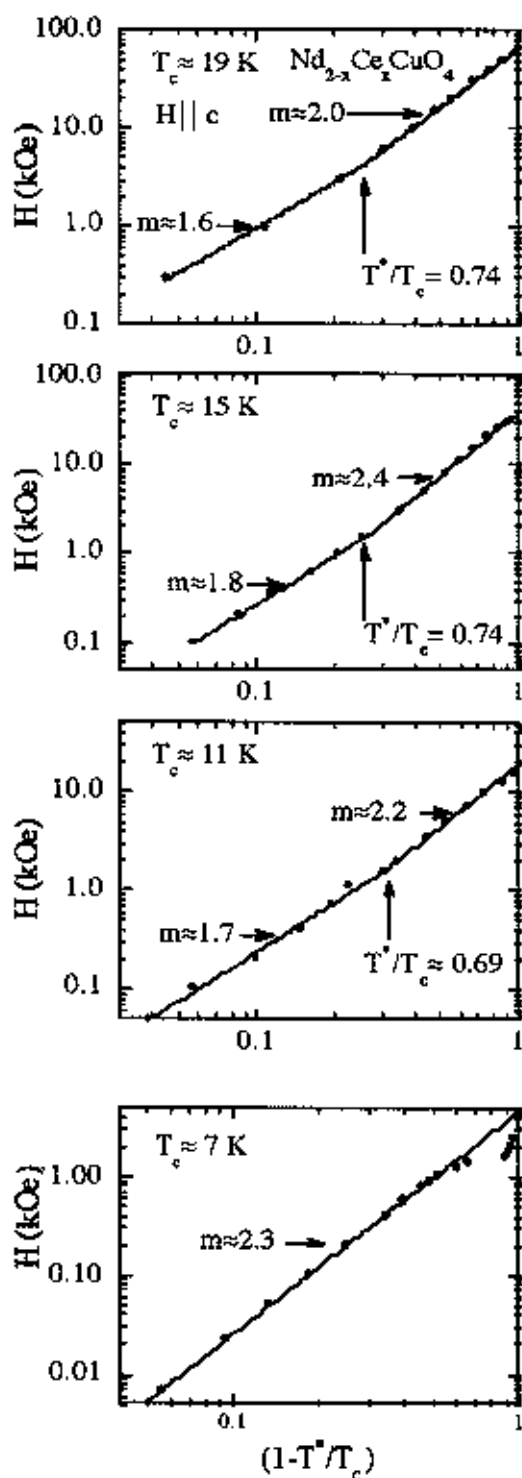


Figura 3.20 - Gráficos log-log do campo magnético aplicado H vs $1 - T/T_c$ para monocristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ para campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c . As linhas sólidas são ajustes dos dados com a equação 3.1 descrita no texto.

Tabela 3.4 - Temperatura crítica T_c , expoente m para a equação 3.1, temperatura reduzida T/T_c e campo magnético H para os quais o valor do coeficiente m muda para as amostras de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$.

| Amostra | T_c (K) | H_{lic} | | |
|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|
| | | m | T/T_c | H (kOe) |
| MCA68-A11 | 19.0 | 1.6 - 2.0 | 0.74 | 2.9 |
| MCA55-A14 | 14.0 | 1.8 - 2.4 | 0.74 | 1.8 |
| MCA66-A02 | 11.0 | 1.7 - 2.2 | 0.69 | 1.7 |
| MCA55-A30 | 7.0 | 2.3 | — | — |

O efeito do aumento da corrente aplicada foi também estudado nas amostras de $T_c \approx 19$ K e $T_c \approx 14$ K e para a corrente máxima utilizada neste experimento ($I = 3$ mA) a transição resistiva sofreu nenhuma ou quase nenhuma alteração.

A dependência da resistividade elétrica com a corrente aplicada foi estudada também com campo magnético aplicado. Para isto escolhemos um campo onde se manifestava a anomalia observada na resistividade para a amostra de $T_c \approx 7$ K. O campo magnético foi então fixado para $H = 1.4$ kOe e, a corrente foi elevada de 30 à $800 \mu A$ na faixa de temperatura $0.08 \leq T \leq 5$ K. A Figura 3.22 mostra os resultados para correntes aplicadas $30 \mu A < I < 400 \mu A$. É possível notar que o efeito do aumento da corrente é insignificante acima de 3.4 K. A tendência geral dos dados abaixo de 3.4 K é para um crescimento monotônico da resistividade quando se aumenta a corrente até $300 \mu A$. Para correntes acima de $300 \mu A$ o efeito na resistividade satura no senso de que subsequente aumento de I não tem nenhum efeito em ρ . Podemos destacar duas observações principais nesta figura: 1) o máximo na resistividade ocorre sempre à mesma temperatura $T \approx 1.1$ K independentemente da corrente utilizada na medida e 2) a segunda transição aumenta significativamente com o aumento da corrente. Para confirmar a existência destes dois diferentes regimes fizemos medidas de curvas I-V para três temperaturas fixas, $T = 0.5$ K, 1.1 K, e 2.7 K

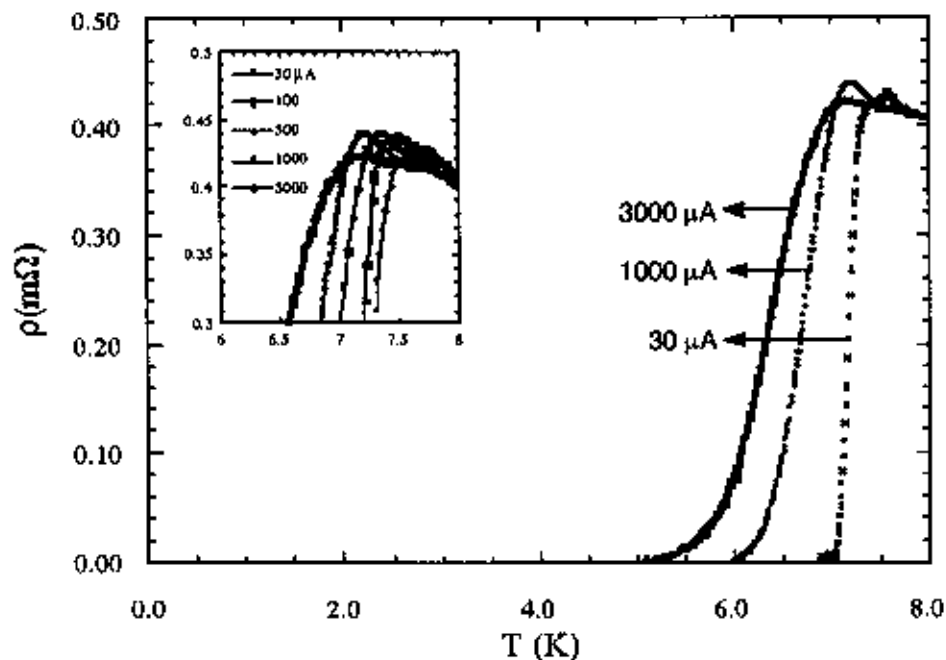


Figura 3.21 - Resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes correntes aplicadas para o cristal de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ com $T_c \approx 7$ K. O detalhe mostra os efeitos no pico que aparece antes da transição supercondutora.

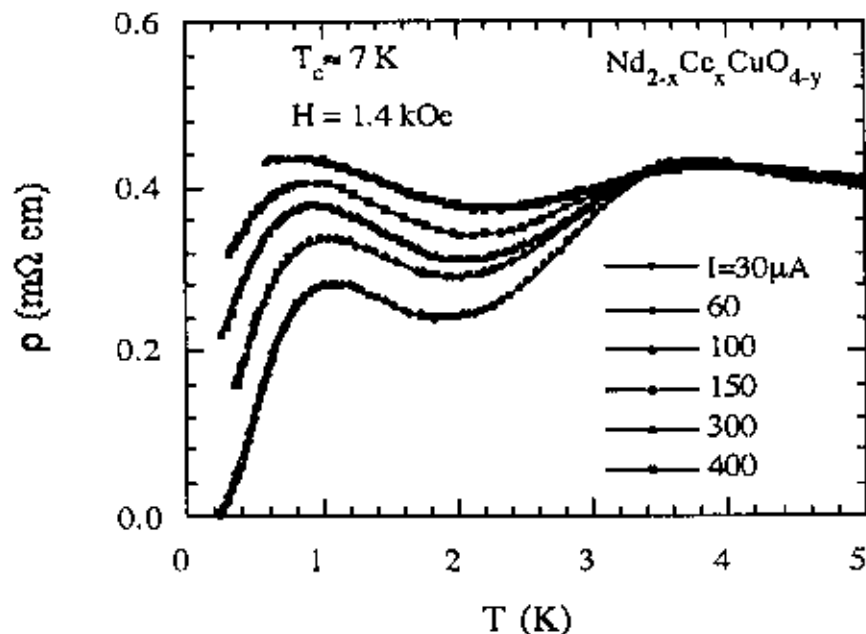


Figura 3.22 - Resistividade elétrica ρ versus temperatura T para um campo magnético aplicado de $H = 1.4 \text{ kOe}$ para o cristal de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ com $T_c \approx 7 \text{ K}$. A corrente aplicada foi variada entre $30 \mu\text{A}$ e $400 \mu\text{A}$.

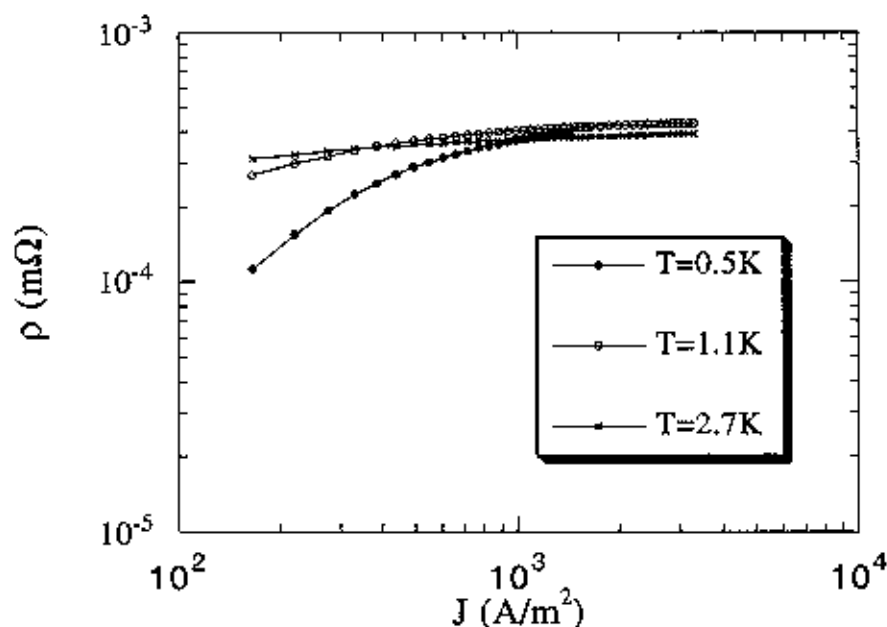


Figura 3.23 - Curvas isotérmicas de resistividade elétrica ρ versus densidade de corrente J para o monocristal com $T_c \approx 7\text{ K}$.

que correspondem, respectivamente, à temperaturas no meio da segunda transição, no ponto de máximo da resistividade antes da segunda transição e no meio da primeira transição. Os resultados estão mostrados na Figura 3.23 e evidenciam-se claramente dois regimes diferentes, um regime não ôhmico para correntes abaixo de $300\ \mu\text{A}$ ($\sim 10^3\text{ A/m}^2$), e outro regime ôhmico para correntes acima deste valor. Próximo a transição ($T = 2.7\text{ K}$) o comportamento é muito mais próximo de um comportamento ôhmico do que nas outras duas posições para $T = 1.1\text{ K}$ e $T = 0.5\text{ K}$ onde o aumento da resistividade é fortemente não linear na região de baixas correntes.

Observamos que também neste sistema, a linha $H_R(T)$ apresenta o mesmo tipo de dependência com a temperatura dos outros sistemas estudados até aqui. Da mesma forma que nos outros sistemas, as curvas $H_R(T)$ apresentam duas regiões distintas, cada qual governada por um valor de m que satisfaz a eq. 3.1. Apenas uma das amostras, a que possui $T_c \approx 7\text{ K}$, não apresenta este comportamento. Este comportamento peculiar da magnetoresistividade é o

que passamos a discutir agora.

Quanto ao comportamento anômalo observado na magnetoresistividade para a amostra com $T_c \approx 7$ K, podemos considerá-lo como uma manifestação de uma transição na rede de fluxóides, proposta por Fisher [14], de um estado de fase ordenado ("vortex glass") para um estado desordenado ("vortex fluid"). A teoria prevê que uma transição como esta possa ser observada através de medidas de corrente I versus voltagem (V), já que é previsto que, no estado de vórtices vítreo, a resistência dc deve ser efetivamente zero, em contraste com o estado de vórtices fluídos, no qual existe sempre um valor finito de resistência, devido ao movimento dos vórtices. Nas curvas de $I \times V$ esta transição se manifesta como a passagem de uma dependência exponencial da voltagem no estado vítreo, para um comportamento ôhmico quando a temperatura de transição do estado vítreo para o estado líquido é atingida.

Outro aspecto desta teoria é com relação às condições da rede de fluxóides, as quais determinam a existência de um ou outro estado (vítreo ou líquido). Para existir o estado vítreo da rede de fluxóides é necessário a existência de centros de aprisionamentos aleatoriamente distribuídos na amostra [15]. Adicionalmente, mostrou-se [16,17] que, quando a desordem é pequena, não é possível a existência do estado vítreo e, para o limite de desordem forte, existe apenas o estado vítreo. Em um experimento em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que propositalmente tiveram o nível de desordem aumentado através do bombardeamento de neutrons [16], observou-se a existência de duas transições resistivas. Mostrou-se então, que cada uma das transições eram manifestações das duas situações acima mencionadas. Ou seja, a primeira transição era uma manifestação da fusão da rede de fluxóides e remanescente de um sistema com um nível de baixa desordem, enquanto que a segunda transição era uma transição relativa a um sistema de alta desordem e, portanto, refletindo uma transição para o estado vítreo.

Este cenário pode ser aplicado para explicar a dependência com a temperatura das curvas de magnetoresistência que observamos para o cristal de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ com $T_c = 7$ K. Neste caso, é necessário considerarmos a existência de desordem em nosso cristal. Uma manifestação

desta desordem está na baixa razão da resistividade residual neste cristal, que é $\rho(300\text{ K})/\rho(20\text{ K}) \approx 2.5$. Este valor da razão da resistividade residual é ligeiramente menor que o valor para a amostra de $T_c \approx 19\text{ K}$, que é $\rho(300\text{ K})/\rho(20\text{ K}) \approx 3$. Além disso, isto está associado, como vimos no capítulo I, com uma redução gradual da fração supercondutora conforme a temperatura crítica da amostra é reduzida. Também, o pico na resistividade, logo antes da transição supercondutora, pode ser associado com uma crescente desordem no sistema [18]. Estes indicativos sugerem que, efetivamente, podemos ter uma situação aonde ocorre desordem.

Uma outra indicação da existência de uma transição na rede de fluxóides está relacionada aos nossos resultados para as curvas $I \times V$ (Figura 3.23). Vemos que os nossos resultados têm um comportamento qualitativo bem próximo do que se espera para uma transição ao estado de vortex vítreo. Estamos supondo que a observação de uma segunda transição é a manifestação de uma transição na rede de fluxóides. Desta forma, a temperatura na qual ocorre a segunda transição (1.1 K) é a temperatura aonde ocorre também a transição da rede de fluxóides do estado líquido para o estado vítreo. Os nossos resultados indicam que para temperaturas longe da temperatura da segunda transição, o comportamento é, claramente, próximo de um comportamento ôhmico com um valor finito de resistência. Conforme nos aproximamos de $T \approx 1.1\text{ K}$ este comportamento perde o caráter ôhmico e, finalmente, para $T = 1.1\text{ K}$ este comportamento é claramente não ôhmico.

A idéia da existência de uma transição na rede de fluxóides é, sem dúvida, bastante atrativa e temos indicações que possibilitam esta situação. Todavia, um outro fato bastante curioso está relacionado à temperatura na qual ocorre a segunda transição. Esta temperatura é bem próxima da temperatura de Néel para os íons de Nd^{3+} , o que naturalmente, nos faz considerar a possibilidade da ocorrência de interação entre supercondutividade e magnetismo nestes materiais. Sabe-se que as impurezas magnéticas em um supercondutor podem provocar a destruição dos pares de Cooper e conseqüentemente, a destruição da supercondutividade. Este fato, durante muitos anos foi um obstáculo ao estudo da interação da supercondutividade e o

ordenamento magnético de longo alcance. Somente com a descoberta dos compostos ternários RERh_4B_4 e REMo_6X_8 [r] ($X = \text{S}, \text{Se}$), aonde se observou a manifestação de ordem antiferromagnética de longo alcance e supercondutividade, é que este quadro foi mudado.

A possibilidade de interação entre supercondutividade e magnetismo em supercondutores de alta temperatura crítica foi inicialmente levantada em medidas de magnetoresistência em um monocristal do composto dopado com elétrons $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ [19]. Nestas medidas, observou-se um joelho na curva log-log de $H_R(T)$, o qual ocorria em uma temperatura reduzida $T/T_c \approx 0.5$. Curiosamente, o cristal, no qual foi medido este comportamento, possuía uma temperatura crítica de transição $T_c \approx 11.4$ K. Uma vez que a temperatura do ordenamento antiferromagnético dos íons de Sm^{3+} é de 5 K neste composto, naturalmente associou-se a mudança de inclinação na curva de $H_R(T)$ à interação com o ordenamento magnético dos íons de Sm^{3+} .

Os resultados que obtivemos anteriormente, a partir de medidas de magnetoresistência em monocristais e de linha de irreversibilidade em uma amostra de grãos alinhados de $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, mostraram que o joelho ocorre em ambas as situações, sempre para valores de temperatura reduzida $T/T_c \approx 0.5$. Sendo assim, o joelho vai ocorrer sempre em valores correspondentes à 1/2 do valor de T_c . Desta forma, os nossos resultados mostram que a observação da ocorrência de um joelho na curva log-log de $H_R(T)$ não tem nenhuma associação com o ordenamento antiferromagnético dos íons de Sm^{3+} . O fato deste joelho ocorrer em uma temperatura aproximadamente igual à temperatura de Néel para estes íons é apenas uma coincidência e faz parte de uma situação muito mais geral para os materiais cerâmicos de alta temperatura crítica a qual, possivelmente, tem haver com a dinâmica da rede de vórtices e não com ordenamento antiferromagnético. Entretanto, isto não exclui a possibilidade de que uma interação antiferromagnética possa se manifestar, por exemplo, no composto $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$.

Retornando à observação da transição dupla no cristal de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ com $T_c \approx 7$ K, observamos que a segunda transição ocorre próxima à temperatura $T = 1.1$ K que é,

aproximadamente, a temperatura de ordenamento antiferromagnético dos íons de Nd^{3+} . Adicionalmente, observamos que para o campo magnético $H = 1 \text{ kOe}$, a resistividade da amostra cai a zero e então, volta a subir antes de ter uma segunda transição à $T \approx 1.1 \text{ K}$. Este comportamento se assemelha bastante ao comportamento reentrante observado, primeiramente, no composto ferromagnético ErRh_4B_4 [20]. A existência de supercondutividade reentrante devido ao ferromagnetismo foi observada, posteriormente, em outros compostos ferromagnéticos e antiferromagnéticos [1]. Todavia, a dependência das curvas de magnetoresistência nos compostos antiferromagnéticos tem um comportamento bastante distinto da dependência das curvas de magnetoresistência nos compostos ferromagnéticos. Uma das características de um comportamento reentrante é que a segunda transição é de segunda ordem. Neste caso, as curvas de resistividade, quando medidas em resfriamento ou aquecimento devem exibir a histerese característica de uma transição de segunda ordem.

Curiosamente, as curvas de magnetoresistência que exibem comportamento reentrante para o composto antiferromagnético NdRh_4B_4 [1] têm, qualitativamente, o mesmo comportamento que observamos para o monocristal de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Embora não tenhamos observado nenhuma histerese nas curvas medidas [21], é altamente tentador que associemos o comportamento observado como uma manifestação de interação entre supercondutividade e ordenamento antiferromagnético dos íons de Nd^{3+} .

Referências

1. Veja, por exemplo, *Superconductivity in Ternary Compounds II*, edited by M. B. Maple and Ø. Fisher (Springer Verlag, New York, 1982).
2. Z. Hao, J. R. Clem, M. W. McElfresh, L. Civale, A. P. Malozemoff, and F. Holtzberg, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 2844.
3. Veja por exemplo Y. Hidaka and M. Suzuki, *Nature* **338** (1989) 635 e, Y. Dalichaouch, B. W. Lee, C. L. Seaman, J. T. Markert, and M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 599.
4. Nos supercondutores convencionais parece não existir dúvidas de que a fronteira de fase no plano H-T determinada resistivamente realmente representa o campo crítico superior. Mesmo em amostras de PbMo_6S_8 [13] e Nb_3Sn [23] que têm as energias de ativação da mesma ordem de grandeza dos materiais de alta temperatura crítica, não existe esta dúvida. De fato, Orlando et al. [24] determinaram $H_{c2}(T)$ em Nb_3Sn a partir de medidas do "gap" de energia de um supercondutor usando junções túnel e reproduziram as mesmas fronteiras de fase determinadas previamente através de medidas de resistividade.
5. C. C. Almasan, C. L. Seaman, Y. Dalichaouch and M. B. Maple, *Physica C* **174** (1991) 93.
6. C. L. Seaman, J. J. Neumeier, M. B. Maple, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, R. Kadono, R. F. Kief, S. R. Krietzman, and T. M. Riseman, *Phys. Rev.* **B42** (1990) 6901.
7. J. T. Seidler, T. F. Rosenbaum, D. L. Heinz, J. W. Downey, A. P. Paulikas, and B. W. Veal, *Physica C* **183** (1991) 333.
8. K. Kadowaki, and T. Mochiku, *Physica C* **195** (1992) 127.
9. M. C. de Andrade, C. C. Almasan, Y. Dalichaouch, M. B. Maple, *Physica C* **195** (1992) 127.

10. J. C. Garland, C. C. Almasan, and M. B. Maple, *Physica C* **181** (1991) 381.
11. K. G. Vandervoort, H. Clauss, G. W. Crabtree, U. Welp, and Y. Fang, (a ser publicado)
12. C. Rossel, E. Sandvold, M. Sergent, R. Chevrel and M. Pottel, *Physica C* **165** (1990) 233.
13. P. Visani, Y. Dalichaouch, M. A. Lopez de la Torre, B. W. Lee, and M. B. Maple (submitted *Phys. Rev. B*).
14. M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1415.
15. D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, D. A. Huse, *Phys. Rev.* **B43** (1991) 130.
16. T. K. Worthington and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev.* **B46** (1992) 11854.
17. A. I. Larkin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **58** (1970) 1466.
18. M. A. Crusellas, J. Fontacuberta and S. Pinól, *Phys. Rev.* **B46** (1992) 14089.
19. Y. Dalichaouch, B. W. Lee, C. L. Seaman, J. T. Markert, and M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 599.
20. W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. McCallum, M. B. Maple, B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* **38** (1977) 1164.
21. Talvez, a histerese seja muito pequena neste composto de forma que ela só possa ser observada em uma situação na qual o sistema tenha uma sensibilidade maior do que o sistema que usamos cuja sensibilidade em temperatura era de 20 mK para a região de temperatura em questão.
Estes efeitos dissipativos são aparentes nos supercondutores dopados com buracos através do observado alargamento das transições resistivas em campo, devido às propriedades intrínsecas destes materiais (pequeno comprimento de coerência, alta anisotropia, etc.).
22. M. Suenaga, A. K. Ghosh, Y. Xu and D.O. Welch, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 1777.
23. T. P. Orlando, E. J. McNiff Jr., S. FÖner, and M. R. Beasley, *Phys. Rev.* **B19** (1979) 4545.

Capítulo IV

Considerações Finais

Neste trabalho investigamos as propriedades magnéticas e de transporte em monocristais dopados com elétrons $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Pr}$). Desenvolvemos inicialmente, utilizando o método de fluxo, um processo de crescimento de amostras na forma de monocristais. A metodologia que usamos teve como resultado o crescimento de monocristais de dimensões milimétricas e de excelentes propriedades supercondutoras. Nossa principal observação foi a indicação de que, nestes compostos, a única concentração de Ce permitida está por volta de $x \approx 0.15$, o que mostra que há apenas uma pequena região de homogeneidade desta fase. Desta forma, é possível que a temperatura crítica e suas variações estejam relacionadas, principalmente, com as mudanças na concentração de oxigênio. Esta informação contradiz os resultados que prevalecem até então onde o dopante Ce é o principal responsável pela variação da temperatura crítica nestes materiais.

Neste trabalho demos ênfase à investigação da linha de irreversibilidade e investigamos a validade de se extrair informações sobre a dependência com a temperatura do campo crítico superior $H_{c2}(T)$ a partir de medidas de magnetoresistência $R(T,H)$. Como resultado observamos que a linha H-T obtida a partir de medidas de $R(T,H)$ pode não representar a verdadeira dependência com a temperatura do campo crítico superior. Esta nova linha no espaço H-T situa-se abaixo da linha prevista por modelos teóricos do campo crítico e apresenta uma curvatura positiva, contrariamente à inclinação negativa do campo crítico prevista nestes modelos. Conseqüentemente, as grandezas físicas obtidas a partir de medidas resistivas do campo crítico superior são no máximo um limite superior (comprimento de coerência) ou inferior (resistividade normal) dos valores reais. Outras possibilidades, tais como esta nova linha no

espaço H-T estar representando o desacoplamento dos planos de cobre nestes materiais estão sendo estudadas. No momento, contudo, nós não podemos concluir qual o verdadeiro fenômeno responsável pelo comportamento observado de $H_R(T^*)$ determinado resistivamente.

Os resultados de $H_R(T^*)$ foram então comparados e tratados simultaneamente com resultados obtidos para a linha de irreversibilidade para os compostos dopados com elétrons, assim como para outros compostos de alta temperatura crítica. Esta análise comparativa foi feita utilizando-se de um procedimento de escalonamento o qual nos permitiu tirar as seguintes conclusões: i) A presença de dois coeficientes ocorrendo sempre à mesma temperatura reduzida $T^*/T_c \approx 0.6$ para qualquer tipo de medida, seja medida de magnetização dc $M_{dc}(T,H)$, medida da componente real da susceptibilidade ac $\chi_{ac}(T,H)$ ou medida de magnetoresistência $H_R(T,H)$, mostra que mesmo nos compostos dopados com elétrons que possuem baixa temperatura crítica e transições estreitas, a linha $H_R(T)$ tem a mesma dependência com campo e temperatura da linha de irreversibilidade. ii) a mudança de coeficiente m na eq. 3.1 de uma dependência fraca para uma dependência mais forte é, possivelmente, uma característica comum a todos os supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica, independentemente do material e/ou do método de medida utilizado.

Por último, observamos pela primeira vez esta mudança de coeficiente através de medidas de magnetoresistência em monocristais de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$. Adicionalmente, observamos a manifestação de um novo efeito nas curvas de magnetoresistência. Este efeito evolui gradativamente conforme ocorre a redução da temperatura crítica dos cristais e, para cristais com temperatura crítica muito baixa, esta tendência evolui na forma de duas transições supercondutoras distintas. Este fato pode representar uma transição na rede de fluxóides de um estado líquido para um estado vítreo ou ainda, ser um comportamento reentrante devido à interação entre supercondutividade e magnetismo provocada pelo ordenamento antiferromagnético dos íons de Nd^{3+} .

A análise dos resultados obtidos sofreu a ausência de mais modelos teóricos para estes

compostos dopados com elétrons, que são poucos, comparados com o que existe para os compostos dopados com buracos. Desta forma, todas nossas análises foram feitas utilizando e adaptando os conceitos descritos originalmente para sistemas dopados com buracos.

Futuramente, para que se confirme ou se esclareça as observações contidas neste trabalho podemos elaborar uma série de experimentos. Com relação à possível ocorrência de interação entre supercondutividade e magnetismo, deve-se buscar crescer cristais com íons nos quais não ocorra ordenamento magnético, por exemplo, cristais de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Ou ainda, reduzir a temperatura crítica de cristais como $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, cuja temperatura de ordenamento é $T_N \approx 5.5$ K, para valores abaixo de T_N . Desta forma, podemos identificar se o fenômeno de reentrância observado está relacionado com a temperatura ou ordenamento. Outro importante experimento que pode ser feito é reduzir ainda mais a temperatura crítica dos cristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e ter acesso a regiões de temperaturas bem mais baixas. Isto permitirá levar as transições supercondutoras para campos aplicados com $H \perp c$ até a temperatura na qual foi observado o comportamento anômalo e verificar se este é um efeito anisotrópico.

Outro importante trabalho futuro é elucidar o que representa a linha $H_R(T)$. Descobrir seu verdadeiro significado pode trazer significativas contribuições ao entendimento do estado misto destes materiais.