

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Leonélio Cichetto Júnior

**“Obtenção e caracterização de perovskitas supercondutoras
monocristalinas do tipo $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopadas por
Fe, Ni, Ga e Zn”**

SÃO CARLOS
ABRIL DE 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Orientando: Leonélio Cichetto Júnior

*“Obtenção e caracterização de perovskitas supercondutoras monocristalinas
do tipo $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopadas por
Fe, Ni, Ga e Zn”*

Orientador: Prof. Dr. Fernando M. Araújo-Moreira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSCar como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de **Mestre em Física** (área de concentração: Física da Matéria Condensada).

SÃO CARLOS
ABRIL DE 2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C568oc

Cichetto Júnior, Leonélio.

Obtenção e caracterização de perovskitas supercondutoras monocristalinas do tipo $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopadas por Fe, Ni, Ga e Zn / Leonélio Cichetto Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

191 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Supercondutividade. 2. Supercondutores de alta temperatura. 3. Monocristal. 4. Suscetibilidade magnética. I. Título.

CDD: 537.623 (20^a)

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos donos da minha vida.

A minha esposa tão amada Patrícia e ao meu filho Thales, minha vitória viva.

Aos meus amados pais e heróis, Leonélio e Cleidinei, meus exemplos de vida.

Muito obrigado Papai e Mamãe por todo esforço que sempre fizeram para que eu me recuperasse e continuasse meus estudos.

Muito obrigado Paty por ter feito com que eu acreditasse que era capaz de vencer todos os obstáculos que apareceram em nossas vidas e por sempre caminhar a meu lado.

... hoje, só estou aqui por causa de vocês...

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando M. Araújo-Moreira, meu orientador, pelo amigo verdadeiro que é, em todos os momentos, que além de orientar se preocupa em ajudar seus alunos nos momentos mais difíceis.

Muito obrigado Fernando, por ter me aceitado como seu aluno de mestrado e por ter acreditado em mim.

Tenho um profundo respeito por você.

Anelo fortemente muita saúde a você e a toda sua maravilhosa família.

Aos professores:

A Prof^a. Dr^a. Encarnacion A. M. Gonzalez do Observatório do Valongo (UFRJ), essa professora e amiga exemplar, pela ajuda e o apoio que sempre me deu.

Ao Prof. Dr. Claudio Cardoso, que também tenho muito respeito e admiração, pela ajuda que sempre me deu com sua enorme paciência.

Ao Prof. Dr. Paulo Daniel Emmel, pela ajuda que me deu, com seu infinito conhecimento e sua exemplar didática, no mestrado e na graduação.

Ao Prof. Dr. Cesar Constantino, pelas aulas de eletrodinâmica e pelas conversas descontraídas onde sempre muito aprendo.

A Prof^a. Dr^a Yara Gobato Galvão e ao Prof. Dr. Luis Eugenio pela ajuda que muito me deram.

Aos amigos:

Aos grandes amigos que estiveram ao meu lado durante minha passagem pela UFRJ e que á eles muito devo.

Carlos Magno Silva da Conceição, Sergio Pilling, Diana Pilling, Sandro Linhares de Oliveira Gomes, Wailã de Souza Cruz, Alessandro Ciapina, Alberto Silva Betzler, Carlos André (Panda), BA, Bruno Rainho, Flávia Requeijo, Luciana Rios, Dr. Sergei Puliaev (Observatório Nacional), Elias (Observatório do Valongo), D. Iara Pilling, Sr. Paulo Guapyassu, Marcelo Pilling.

Aos meus grandes amigos de UFSCar que muito aprendi com todos eles:

Alexandre Cacheffo, Cecilia Stari, Victor Garcia pela paciência que tiveram e pela enorme ajuda que sempre me deram.

Ao Nicolau (Lalau), Otávio (Marreco), Davi, Elmer Saavedra, José Clabel, Javier Muñoz, Rafael Salla (Vó), Guilherme Caselato (Quebra – Quebra), André Silva, Talita, Tania, Adelson, Paulo Lavoie, Jaime Zanin, Luciano Fabrício (Lulu), Danilo, Squio, James, Gaucho, Daniel.

Ao pessoal do LIEC.

Também aos grandes amigos;

Cesar Eduardo Buda, Luiz Ângelo Galina, Paulo Rossano Rossdeutscher, Mauro Bautitz e Daniela Russo Leite.

A todos os meus familiares.

Cichetto, Gregório e Quiles.

Mas ao meu tio Leonel Cichetto que muito me ajudou no início desta minha jornada.

RESUMO

O Praseodímio é conhecido por ter um comportamento singular na família dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica do tipo RE-123. Quando esses cupratos são dopados com Praseodímio a temperatura crítica aparentemente diminui, ocorrendo uma transição metal-isolante. A origem deste comportamento, sendo de interesse fundamental, pode fornecer uma explicação para o mecanismo da supercondutividade em altas temperaturas, uma vez que qualquer teoria razoável para este mecanismo deve explicar o comportamento do sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, também denominado YPr-123.

Através da experiência adquirida pelo grupo de pesquisa do qual fazemos parte, e onde este projeto de pesquisa foi desenvolvido, continuamos os trabalhos iniciados pelos alunos de doutorado Cecilia Stari e Alexandre Lanfredi. Esses dois alunos desenvolveram estudos em policristais da família YPr-123, e em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) obtidos pelo método de Sol-Gel crescidos em cadinhos de SnO_2 , respectivamente. Nenhum deles trabalhou com a obtenção e caracterização de amostras monocristalinas do sistema YPr-123, com especial ênfase nas amostras ricas em Pr, e naquela pura, ou seja, $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Pr-123). Estudar a obtenção e caracterizar amostras monocristalinas de Pr-123 supercondutor é o objetivo principal do nosso Projeto de Mestrado.

Além da obtenção de amostras monocristalinas do sistema YPr-123, neste trabalho de mestrado foi estudada a influência da dopagem catiônica nos monocristais de composição $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para $0 \leq x \leq 1$ acima mencionados. Foram realizadas dopagens com os elementos Ga, Zn, Fe e Ni para se estudar o comportamento da supercondutividade nesses tipos de cristais.

Para a obtenção das amostras com o alto grau de pureza necessário para o estudo de suas propriedades fundamentais, foram confeccionados cadinhos de SnO_2 com alta resistência à corrosão causada pelo auto-fluxo utilizados no crescimento dos cristais.

Também foram utilizados cadinhos de Al_2O_3 e ZrO_2CeO . A composição química e qualidade estrutural dessas amostras foram analisadas através de difração de raios-x (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada às técnicas de micro análise por energia dispersiva por raios-x (EDX).

Também foram realizadas medidas de suscetibilidade magnética, para a caracterização das propriedades supercondutoras.

Os resultados obtidos indicaram que toda a família YPr-123 apresenta supercondutividade, o que ainda é muito controverso na literatura. Especificamente para o composto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ além de termos verificado que a amostra é supercondutora, a sua temperatura crítica foi encontrada acima de 98K. Este importante resultado nos permite concluir que o fator relevante a presença de supercondutividade nesta família é a presença da atmosfera de Argônio durante o crescimento dos monocristais, como já foi apontado por publicações prévias do nosso grupo de pesquisa. Os resultados aqui encontrados caracterizam este trabalho como inédito no estudo de monocristais da família YPr-123.

ABSTRACT

The Praseodymium is known to have a singular behavior in the family of cuprate superconductors of high critical temperature of the type RE-123. When these cuprates are doped with Praseodymium apparently critical temperature decreases, with a metalinsulator transition. The origin of this behavior is of fundamental interest, and it may provide an explanation for the mechanism of superconductivity at high temperatures, since any reasonable theory for this mechanism must explain the behavior of the system $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, also called YPr-123.

Through the experience gained by the research group to which we belong, and where this research project was developed, we continue the work begun by the PhD students Cecilia Stari and Alexandre Lanfredi. These two students have developed studies of polycrystalline YPr-123 family, and single crystals of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123) obtained by the method of Sol-Gel grown in crucibles of SnO_2 , respectively. None of them worked with the collection and characterization of single-crystalline samples of the system YPr-123, with special emphasis on Pr-rich samples, and that pure one, or $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Pr-123). Studying to obtain and characterize samples of single-crystalline superconducting Pr-123 is the main goal of our Project Master.

Besides obtaining samples of single-crystalline YPr-123 samples, in this master's work was studied the influence of cation doping in single crystals of composition $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YPr123) for $0 \leq x \leq 1$. Doping were performed with the elements Ga, Zn, Fe and Ni to study the behavior of superconductivity in these types of crystals.

To obtain samples with a high degree of purity necessary for the study of their basic properties, were made our own SnO_2 crucibles with high resistance to corrosion caused by self-flow used in the growth of crystals. Were also used Al_2O_3 and ZrO_2CeO crucibles.

The chemical composition and structural quality of these samples were analyzed by x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) associated with the techniques of micro-analysis by energy dispersive X-ray (EDX). Also, we have used measures of the magnetic susceptibility for the characterization of superconducting properties of all samples.

The results indicated that the whole YPr-123 family shows superconductivity, which is still very controversial in the literature. Specifically about the compound $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ we verified that the sample is a superconductor, with critical temperature around 98K. This important result allows us to conclude that the relevant factor to observe the presence of superconductivity in this family is the Argon atmosphere during the growth of single crystal, as has been pointed out by previous publications of our research group. The results found here characterize this work as unique in the study of single crystal samples of the family YPr-123.

Índice

1	Introdução.....	27
2	Conceitos básicos de supercondutividade	32
2.1	Supercondutores do Tipo I e do Tipo II.....	32
2.2	Resistividade	34
2.2.1	Resistividade acima de T_C	34
2.2.2	Resistividade anisotrópica.....	37
2.3	A regra de Matthiessen	38
2.4	Resistência zero.....	40
2.5	A queda da resistividade em T_C	41
2.6	Temperatura de transição.....	42
2.7	Algumas propriedades magnéticas da matéria	47
	e as duas equações não homogêneas:.....	47
2.8	Definição da magnetização	50
2.9	A suscetibilidade magnética.....	52
2.10	Diamagnetismo perfeito.....	53
2.11	Campo magnético dentro de um supercondutor	55
2.12	Correntes de blindagem	58
2.13	Correntes de transporte	62
2.14	Campo crítico e corrente crítica	66
2.15	Dependência da temperatura	68
2.16	Superfície crítica.....	71
2.17	Estrutura dos cristais supercondutores de alta temperatura crítica.....	73
2.18	A estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	74
3	O Pr no composto $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	79
4	A proposta da pesquisa.....	83
4.1	A série de amostras preparadas	84
4.2	As dopagens	85
5	Os métodos de caracterização.....	86
5.1	Difração de Raios-x (DRX)	86
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	87
5.3	Análise FEG (<i>Field Emission Gun</i>).....	87
5.4	Caracterizações magnéticas	87

6	Métodos experimentais	92
6.1	Cadinhos utilizados para o crescimento dos cristais.....	92
6.1.1	Cadinhos de Al_2O_3	93
6.1.2	Cadinhos de SnO_2	94
6.1.3	Cadinhos de ZrO_2CeO	97
6.2	Preparação das amostras monocristalinas	98
6.2.1	O método mecano-químico	99
6.2.2	O método de Pechini.....	99
6.3	O crescimento dos monocristais	102
6.4	As rampas de crescimento dos cristais	104
7	As amostras.....	106
7.1	Amostras com variações na concentração de Praseodímio	107
7.1.1	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0$	107
7.1.2	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0,25$	113
7.1.3	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0,50$	115
7.1.4	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0,75$	124
7.1.5	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 1$	127
7.2	As amostras com dopagens de (Fe, Ga, Ni e Zn)	135
7.2.1	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2 (Zn_y Cu_{3-y}) O_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$	135
7.2.2	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2 (Ga_y Cu_{3-y}) O_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$	138
7.2.3	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2 (Ni_y Cu_{3-y}) O_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$	139
7.2.4	Amostra de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2 (Fe_y Cu_{3-y}) O_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,025$	141
8	Resultados e discussões.....	143
8.1	Difração de Raios – X.....	143
8.1.1	Discussões dos resultados de raios-X	143
8.2	Caracterização por MEV - EDX.....	145
8.2.1	Discussões dos resultados de MEV-EDX	153
8.3	Caracterização por medidas magnéticas	155
	Amostra $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	155
	Amostra $Y_{0,75}Pr_{0,25} Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	159
	Amostra $Y_{0,5}Pr_{0,5} Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	159
	Amostra $Y_{0,25}Pr_{0,75} Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	161
	Amostra $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	162
8.3.1	Discussão das medidas de χ_{AC} vs. T	163
8.4	Medidas de χ_{AC} vs. T das amostras dopadas com (Ga, Fe, Ni e Zn).....	165

Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Ga_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$	e $y = 0,05$	166
Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Fe_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$	e $y = 0,05$	167
Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Zn_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$	e $y = 0,05$	169
8.4.1 Discussão das medidas de χ_{AC} vs. T para as amostras dopadas com (Ga, Fe, Ni e Zn)		169
8.5 Espectros de Suscetibilidade		172
Amostra $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$		172
Amostra $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$		174
8.6 Espectro de suscetibilidade das amostras dopadas		177
Amostra de $Pr_{0,50}Y_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-\delta}$		177
Amostra de $Pr_{0,50}Y_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ga_{0,05}O_{7-\delta}$		179
Amostra de $Pr_{0,50}Y_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$		180
Amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$		182
8.7 Discussão dos espectros de suscetibilidade.....		183
9 Conclusões.....		185
10 Referências.....		188

Lista de Figuras:

Figura 1 - Efeito da pressão na temperatura de transição para um supercondutor do tipo $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ mostrando em (a) a dependência da pressão com os valores da temperatura crítica para concentrações diferentes. Em (b) é mostrada a dependência da temperatura com a derivada da resistividade dp/dT nas pressões de 1.5, 4, 7 e 18.5 GPa [22]...... 30

Figura 2 - Aumento das temperaturas de transição com o tempo. A extrapolação linear dos dados antes de 1986 prevê quando a temperatura ambiente será alcançada, por volta de 1000 anos [22]...... 31

Figura 3 – (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor do tipo I. Acima do campo magnético H_C , o material passa a ser um condutor normal. (b) Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor do tipo II. O fluxo começa a penetrar no material quando é atingido um campo H_{C1} menor que o campo crítico H_C . O material se mantém no estado de vórtices e conserva suas propriedades supercondutoras até ser atingido o campo H_{C2} [23]..... 32

Figura 4 - Diagrama de fases de um supercondutor do tipo II mostrando a região onde o campo magnético aplicado é blindado do interior da amostra (Estado Meissner). A região onde há vórtices dentro da amostra (Estado Misto). A região onde há supercondutividade apenas numa camada na superfície da amostra (Supercondutividade superficial) e a região onde não há supercondutividade (Estado Normal) [24]. 34

Figura 5 - Queda abrupta da resistividade (ρ) para zero na temperatura de transição de um supercondutor, em (a) para um supercondutor de baixa temperatura na região da Lei Bloch de T^5 e em (b) um supercondutor em alta temperatura na região linear [22]. 35

Figura 6 - Comparação de resistividades do LaSrCuO e YBCO com os compostos A15 e com o Cobre, não supercondutor [22]. 36

Figura 7 - Dependência da temperatura com a resistividade do YBCO para diferentes pressões parciais de Oxigênio [22]. 36

Figura 8 - Resistividade para um fluxo de corrente paralelo (ρ_{ab}) e perpendicular (ρ_c) aos planos de CuO do composto YBCO , para amostras diferentes A, B e C [22]. 37

Figura 9 - Gráfico de ρ_c versus T para testar a validade da Eq. (2) para 5 monocristais diferentes de YBCO, A, B, C, F e G [22].	38
Figura 10 - Na maioria dos metais, a resistividade elétrica é causada pelas colisões de elétrons com irregularidades da rede cristalina como (a) fônons, (b) impurezas e defeitos.	39
Figura 11 - Resistência do Potássio abaixo de 20K. A diferença entre as resistividades residuais é atribuída a diferentes concentrações de impurezas e imperfeições da rede cristalina nas duas amostras [23].	40
Figura 12 - Resistência versus temperatura, gráfico obtido por Kamerlingh Onnes quando descobriu a supercondutividade em 1911.	41
Figura 13 - Essa figura mostra o primeiro relato da queda da resistência a zero para um supercondutor de alta temperatura crítica [22].	43
Figura 14 – Queda brusca da resistência para zero de um filme epitaxial de YBCO [23].	43
Figura 15 - Queda ampla e brusca na resistência de uma amostra de Estanho puro e impuro respectivamente [30].	44
Figura 16 - Influência da dopagem no composto YBCO com os elementos Ti, Cr, Fe, Co, Ni e Zn [22].	45
Figura 17 - Dependência com a temperatura da resistividade e da magnetização para uma amostra de $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mostrando as T_C no início, meio e no final da transição [22].	45
Figura 18 - Suscetibilidade a campo zero (ZFC – Zero Field Cooled) para o YBCO como função da temperatura em um campo magnético de 0,1 mT; (a) a suscetibilidade graficada como usualmente $\chi \times T$; (b) gráfico da primeira derivada $\frac{\partial \chi}{\partial T}$; (c) gráfico de segunda derivada $\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2}$ [22].	47
Figura 19 - Um elétron em um material magnético submetido a um campo magnético externo.	50
Figura 20 - Corrente elétrica gerada pelo elétron de um material magnético submetido a um campo magnético externo.	51
Figura 21 - Campo magnético B dos dipolos gerados pelos elétrons que se movem nas suas orbitas juntamente com o campo magnético total interno B_{int} .	51
Figura 22 - Curvatura das linhas de campo magnético em torno de uma amostra esférica supercondutora imersa em um campo constante.	54

Figura 23 - Em (a) o esboço das linhas de um campo magnético constante aplicado, em (b) o dipolo formado na esfera supercondutora. A soma das figuras <i>a</i> e <i>b</i> produzem o esquema das linhas formado na Fig. 22.....	55
Figura 24 - Região de contorno e os campos internos de um cilindro supercondutor em um campo magnético axial externo (aplicado) B_{ap}	56
Figura 25 - Gráfico dos campos B e $\mu_0 H$ e da magnetização $\mu_0 M$ fora ($r > R$) e dentro.....	58
Figura 26 - Fluxo da corrente de blindagem J_{bl} em uma camada superficial de espessura λ em torno de um cilindro supercondutor sob um campo magnético aplicado axialmente B_{ap}	60
Figura 27 - Dependência da densidade de corrente de blindagem J_{bl} em uma posição dentro de um supercondutor cilíndrico de raio R em um campo axial aplicado. Na superfície J_{bl} tem um valor igual à H_{ap}/λ	60
Figura 28 - Fluxo de corrente de blindagem em torno da superfície de uma esfera supercondutora em um campo magnético aplicado B_{ap}	61
Figura 29 - Linhas de campo magnético B em torno de um fio transportando um corrente I	62
Figura 30 - Dependência interna e externa do campo magnético com a distância do centro de um fio condutor transportando uma densidade de corrente uniforme.....	63
Figura 31 - Corrente de transporte fluindo em uma camada da superfície de espessura λ em um fio supercondutor do Tipo I de raio R	64
Figura 32 - Fluxo de corrente através de um fio que está no estado normal e depois passa para um fio supercondutor do Tipo I à direita. A profundidade de penetração λ também é criada na interface.....	65
Figura 33 - Dependência interna ($r < R$) e externa ($r > R$) de um campo magnético com a distância desde o centro de um fio supercondutor transportando uma corrente que é confinada na camada da superfície. Esta figura pode ser comparada com a Fig. 30.....	66
Figura 34 - Dependência com a temperatura do campo crítico $B_C(T)$ correspondendo ao comportamento expressado pela Eq. (48). O comportamento assintótico próximo de $T = 0$ e $T = T_C$ está indicado pela linha pontilhada.....	69

Figura 35 - Dependência com a temperatura da profundidade de penetração $\lambda(T)$ correspondendo a Eq. (49). O comportamento assintótico próximo de $T = 0$ e $T = T_C$ está indicado pela linha pontilhada.....	69
Figura 36 - Dependência com a temperatura da densidade de corrente $J_C(T)$ de acordo com a Eq. (50). O comportamento assintótico próximo de $T = 0$ e $T = T_C$ está indicado pela linha pontilhada.	70
Figura 37 - Superfície crítica de um supercondutor. Os valores do campo aplicado B_{ap} , corrente de transporte J_{tr} e temperatura correspondem aos valores abaixo da superfície crítica, os quais estão na região supercondutora, e os pontos acima da superfície estão na região do estado normal.....	71
Figura 38 Projeção da curva de corrente constante da superfície crítica da Fig. 37 no plano $B_{ap} - T$. As curvas foram construídas usando $J_{tr} = 0$, $J_{tr} \ll J_C$ e $J_{tr} \approx J_C$	72
Figura 39 - Projeção do campo aplicado constante da superfície crítica da Fig. 37 no plano $J_{tr} - T$. As projeções são mostradas para $B_{ap} = 0$, $B_{ap} \ll B_C$ e $B_{ap} \approx B_C$	72
Figura 40 - Projeção das curvas de temperatura constante da superfície crítica da Fig. 37 no plano $J_{tr} - B_{ap}$. As projeções isotermas são mostradas para $T = 0$, $T \ll T_C$ e $T \approx T_C$	73
Figura 41 - Estrutura da Perovskita. As esferas vermelhas são de átomos de Oxigênio, as amarelas são cátions menores e as azuis são cátions maiores.	74
Figura 42- A estrutura do YBCO. No centro o átomo de Y e os átomos de Cu nos quatro cantos. Quatro átomos de O desempenham diferentes papéis na célula unitária, dependendo de suas posições, e também, existem dois papéis diferentes desempenhados pelos átomos de Cu. As distinções O1, O2, O3, O4 e Cu1 e Cu2 identifica cada tipo de átomo.....	75
Figura 43 – Estrutura cristalográfica do composto $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. ..	82
Figura 44 - Escala de concentração de Pr no composto YBCO.	85
Figura 45 - Porta amostra de alumínio com um monocristal fixado com silicone.	86
Figura 46 - Criostato de fluxo de circuito fechado de Hélio.	88
Figura 47 - Cadinho de Al_2O_3 já sinterizado com suas respectivas dimensões e pronto para ser usado no crescimento dos cristais.	94

Figura 48 - Cadinho de SnO ₂ retirado do molde de gesso e pronto para ser sinterizado.	96
Figura 49 - Cadinho de SnO ₂ após o procedimento de sinterização.	96
Figura 50 - Cadinho de SnO ₂ já sinterizado e colocado dentro de um cadinho de alumina com alumina em pó em sua volta.	96
Figura 51 - Cadinho de SnO ₂ após o procedimento de descontaminação, pronto para o crescimento dos cristais.	96
Figura 52 - Cadinho de Zircônia-Céria com tampa utilizado no crescimento de cristais.	97
Figura 53 - Cadinhos de alumina, Zircônia-Céria e óxido de estanho.	98
Figura 54 - Recipientes, cada qual com um óxido diferente (Pr, Y, Ba e Cu) já diluídos formando uma solução límpida.	101
Figura 55 - Cristais de Praseodímio puro crescidos em cadinhos de óxido de estanho com um aumento de 1.380 vezes.	102
Figura 56 - Forno horizontal usado para o crescimento dos cristais.	103
Figura 57 - Cadinho de óxido de estanho colocado na ponta do pedestal.	103
Figura 58 - Rampa de aquecimento usada no processo de calcinação das amostras de YBCO.	108
Figura 59 - Rampa de aquecimento do tipo de rampa 1.	110
Figura 60 - Rampa de aquecimento do tipo de rampa 2.	111
Figura 61 - Rampa de aquecimento do tipo de rampa 3.	112
Figura 62 - Imagem com aumento de 154 vezes obtida pelo FEG de um cristal de YBCO crescido em cadinho de estanho, com as respectivas medidas. .	113
Figura 63 – Rampa de aquecimento utilizada.	114
Figura 64 - Imagem com aumento de 84 vezes obtida pelo FEG de um cristal com dopagem de Praseodímio de x = 0,25 crescido em cadinho de Al ₂ O ₃ , com as respectivas medidas.	115
Figura 65 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 1.	117
Figura 66 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 2.	118
Figura 67 - Imagem da espiral arquimediana com aumento de 500 vezes.	119
Figura 68 – Medida - 1 da espiral com 77µm, aumento de 500 vezes.	119
Figura 69 - Medida - 2 da espiral com 54µm, aumento de 500 vezes.	120

Figura 70 - Medida - 3 da espiral com 36 μ m, aumento de 500 vezes.	120
Figura 71 - Medida - 4 da espiral com 18,7 μ m, aumento de 500 vezes.	121
Figura 72 – Imagem retirada da referência [70] mostrando um cristal com crescimento em espiral.	121
Figura 73 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 3.	122
Figura 74 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 4.	123
Figura 75 - imagem com aumento de 69 vezes obtida pelo FEG de um cristal com dopagem de Praseodímio de $x = 0,50$ crescido em cadinho de Al_2O_3 , com as respectivas medidas.	124
Figura 76 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa utilizada.	126
Figura 77 - Imagem com aumento de 147 vezes obtida pelo FEG de um cristal com dopagem de Praseodímio de $x = 0,75$ crescido em cadinho de Al_2O_3 , com as respectivas medidas.	127
Figura 78 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 1.	129
Figura 79 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 2.	130
Figura 80 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 3.	131
Figura 81 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 4.	132
Figura 82 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 5.	133
Figura 83 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 6.	134
Figura 84 - imagem com aumento de 138 vezes obtida pelo FEG de um cristal com dopagem de Praseodímio de $x = 1$ crescido em cadinho de óxido de estanho, com as respectivas medidas.	134
Figura 85 – Rampa de aquecimento utilizada para crescimento dos monocristais dopados com Zn.	137
Figura 86 – Rampa de aquecimento utilizada para crescimento dos monocristais dopados com Ga.	139
Figura 87 – Rampa de aquecimento utilizada para crescimento dos monocristais dopados com Ni.	140
Figura 88 – Rampa de aquecimento utilizada para crescimento dos monocristais dopados com Fe.	142
Figura 89 – Parte de um cristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com ampliação de 1000 vezes mostrando a região onde foi realizado o EDX, identificada pelo quadrado destacado e nomeada Spectrun 1.	145

Figura 90 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	146
Figura 91 – Imagem obtida pelo MEV do cristal de $\text{Y}_{0,75}\text{Pr}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com ampliação de 1000 vezes. A análise de EDX foi realizada em toda a área mostrada na imagem.	147
Figura 92 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{Y}_{0,75}\text{Pr}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	147
Figura 93 - Imagem do cristal de $\text{Y}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com ampliação de 1000 vezes mostra a região 1 onde foi realizado o EDX.	148
Figura 94 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{Pr}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	149
Figura 95 - Imagem do cristal de $\text{Y}_{0,25}\text{Pr}_{0,75}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com ampliação de 1000 vezes mostra a região 1 onde foi realizado o EDX.	150
Figura 96 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{Y}_{0,25}\text{Pr}_{0,75}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	150
Figura 97 - Imagem de uma parte do cristal de Pr puro com ampliação de 1000 vezes mostra a região onde foi realizado o EDX.	151
Figura 98 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	152
Figura 99 - χ_{AC} vs. T para a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3	156
Figura 100 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de ZrO_2CeO	157
Figura 101 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de SnO_2	158
Figura 102 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{Y}_{0,75}\text{Pr}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de alumina.	159
Figura 103 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{Y}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de alumina.	160
Figura 104 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{Y}_{0,25}\text{Pr}_{0,75}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de alumina.	161
Figura 105 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de óxido de estanho.	162
Figura 106 – Temperatura crítica de 111K retirado de [45].	163

Figura 107 - Temperatura crítica vs. concentração (x) de Praseodímio nas amostras, com erro de ± 2 K.....	165
Figura 108 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ga_{0,05}O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3	166
Figura 109 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-\delta}$ crescida em cadinho Al_2O_3	167
Figura 110 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3	168
Figura 111 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3	169
Figura 112 – Temperatura crítica para os diferentes elementos dopantes.	171
Figura 113 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em cadinho SnO_2 para frequência de 32 kHz.....	172
Figura 114 – Módulo da suscetibilidade vs. temperatura referente aos dados da Fig. 124 da amostra de YBCO.....	173
Figura 115 - Espectro de suscetibilidade para a amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.....	174
Figura 116 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em cadinho de SnO_2 para frequência de 32 kHz.	175
Figura 117 - Espectro de suscetibilidade para a amostra de $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.....	176
Figura 118 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $Pr_{0,50}Y_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-\delta}$ para frequência de 32 kHz.....	177
Figura 119 - Espectro de suscetibilidade para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.	178
Figura 120 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $Pr_{0,50}Y_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ga_{0,05}O_{7-\delta}$ para frequência de 32 kHz.....	179
Figura 121 - Espectro de suscetibilidade para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ga_{0,05}O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.....	180
Figura 122 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$ para frequência de 32 kHz.....	180
Figura 123 - Espectro de suscetibilidade para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.	181

Figura 124 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$ para frequência de 32 kHz.	182
Figura 125 - Espectro de suscetibilidade para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.	183

Lista de Tabelas:

Tabela 1 - Recordes das temperaturas de transição através dos anos .29	
Tabela 2- Algumas dimensões do YBCO.....	77
Tabela 3 - Concentrações das amostras e os cadinhos utilizados referente aos resultados apresentados.....	107
Tabela 4 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0,25$	113
Tabela 5 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0,50$	115
Tabela 6 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0,75$	124
Tabela 7 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0$	127
Tabela 8 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2 (M_y Cu_{3-y})O_{7-\delta}$ com $M = Zn$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$	136
Tabela 9 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2 (M_y Cu_{3-y})O_{7-\delta}$ com $M = Ga$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$	138
Tabela 10 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2 (M_y Cu_{3-y})O_{7-\delta}$ com $M = Ni$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$	139
Tabela 11 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_x Ba_2 (M_y Cu_{3-y})O_{7-\delta}$ com $M = Fe$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$	141

Tabela 12 - Dados apresentados na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra.....	146
Tabela 13 – Dados apresentados na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra de $Y_{0,75}Pr_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	148
Tabela 14 - Tabela apresentada na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra.....	149
Tabela 15 - Tabela apresentada na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra.....	151
Tabela 16 - Tabela apresentada na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra de $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	153
Tabela 17 - Relação dos compostos com suas respectivas temperaturas crítica e os cadinhos utilizados.	164
Tabela 18 – Relação dos elementos com suas respectivas temperaturas crítica e os cadinhos utilizados.	170
Tabela 19 – Valores retirados do gráfico da Fig.124.	173
Tabela 20 – Valores retirados do gráfico da Fig.127.	175
Tabela 21 – Valores retirados do gráfico da Fig. 129.	177
Tabela 22 – Valores retirados do gráfico da Fig. 131.	179
Tabela 23 – Valores retirados do gráfico da Fig. 133.	181
Tabela 24 – Valores retirados do gráfico da Fig. 135.	182

1 Introdução

Em 1908 H. Kamerlingh Onnes iniciou o campo da física de baixas temperaturas pela liquefação do hélio em seu laboratório em Leiden na Holanda. Três anos depois ele encontrou que abaixo de 4,15 K a resistência do Mercúrio ia para zero abruptamente [1]. Com essa descoberta se deu início ao campo da supercondutividade. No ano seguinte Onnes também descobriu que a aplicação de um campo magnético axial suficientemente forte sobre a amostra fazia com que a resistência era estabelecida no seu valor do estado normal. Um ano depois, em 1913, Onnes encontrou supercondutividade a uma temperatura de 7,2 K [2]. Depois disso 17 anos se passaram até que esse recorde fosse quebrado com o elemento Nióbio com uma temperatura crítica (T_C) de aproximadamente 9,2 K.

Mais duas décadas se passaram e os físicos descobriram mais uma característica distinta de um supercondutor: a propriedade de ser *diamagnético perfeito*. Assim, em 1933, Meissner e Ochsenfeld encontraram que quando uma esfera (de um material supercondutor) é resfriada abaixo de temperatura de transição na presença de um campo magnético ela exclui do seu interior o fluxo desse campo magnético aplicado, e isto ficou conhecido como “efeito Meissner”.

O relato do efeito Meissner levou os irmãos Fritz e Heinz London, a proporem equações para explicar este efeito e prever até que ponto um campo magnético estático externo pode penetrar em um material supercondutor. Em 1950, com a teoria de *Ginzburg e Landau*, foi enunciada a descrição dos supercondutores em termos de um parâmetro de ordem fornecendo a derivação para as equações de London. Ambas essas teorias são macroscópicas.

No mesmo ano, ou seja, em 1950, foi previsto teoricamente por H. Fröhlich [3] que a temperatura de transição diminuiria com o aumento da massa isotópica média. Este efeito chamado de “efeito isotópico” foi observado experimentalmente no mesmo ano, [4] e [5]. O efeito isotópico fornece um importante subsidio teórico ao mecanismo de *interação fônom-elétron*, que será definida mais adiante, da supercondutividade.

Outro aspecto teórico da natureza da supercondutividade é baseado na teoria microscópica *BCS* proposta por J. Bardeen, L. Cooper J. R. Schrieffer em 1957 [6]. Nesta

teoria assume-se que os elétrons são ligados em pares (*pares de Cooper*) e transportam uma supercorrente e um *gap* de energia é criado entre o estado normal e o estado supercondutor.

Um elétron viajando pela rede cristalina interage com os íons positivos a sua volta, os quais estão oscilando nas suas posições de equilíbrio, e essa distorção das cargas que acontece, a partir dessa interação, resulta em uma interação que se propaga ao longo da rede cristalina, causando uma distorção periódica no potencial de interação entre as cargas. Estas distorções podem influenciar no movimento de outro elétron um pouco mais distante, de maneira que este interage com a oscilação da rede cristalina. A propagação das vibrações de rede é chamada de “fônons” e esta interação é chamada de “interação elétron-fônon”. Dois elétrons interagem um com o outro através de um fônon intermediário o qual pode formar um estado ligado e resultar em elétrons ligados, chamados de “Pares de Cooper” que se tornam os portadores das supercorrentes.

Os resultados de Ginzburg-Landau [7] e London [8] enquadram-se muito bem no formalismo da teoria BCS. Muitos dos debates teóricos centram-se em torno das propriedades da teoria *BCS* para explicar o mecanismo da supercondutividade nos supercondutores de alta temperatura crítica (*HTS – High Superconductor Temperature*).

Muitas ligas e compostos tem sido estudados extensivamente, especialmente os chamados compostos A-15, tal como Nb_3Sn , Nb_3Ga e Nb_3Ge os quais possuíam o recorde de temperatura de transição no período de 1954 até 1986, como mostrado na Tabela 1.

Em 17 de abril de 1986, um breve artigo, intitulado “*Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*” escrito por J. G. Bednorz e K. A. Müller [9] foi recebido pela *Zeitschrift für Physik* iniciando a era dos *HTS*.

Depois que o artigo foi publicado, no ano seguinte, foi visto com certo ceticismo inicial. Relatos de uma acentuada queda na resistência atribuída à supercondutividade de alta temperatura crítica tinha aparecido de tempos em tempos naqueles anos, porém, quando examinados eles sempre falhavam em mostrar a resposta diamagnética exigida. Foi somente quando um grupo japonês [10] e também um grupo norte americano liderado por Paul Chu [11] reproduziram os resultados originais daqueles encontrados por Bednorz e Müller, quando o assunto começou a ser levado mais seriamente. Logo, muitos outros pesquisadores tornaram-se ativos nas pesquisas desses materiais e as temperaturas de transição registradas começaram a aumentar rapidamente.

<i>Material</i>	<i>T_C(K)</i>	<i>Ano</i>
<i>Hg</i>	4,1	1911
<i>Pb</i>	7,2	1913
<i>Nb</i>	9,2	1930
<i>NbN_{0,96}</i>	15,2	1950
<i>Nb₃Sn</i>	18,1	1954
<i>Nb₃(Al_{3/4}Ge_{1/4})</i>	20 – 21	1966
<i>Nb₃Ga</i>	20,3	1971
<i>Nb₃Ge</i>	23,2	1973
<i>Ba_xLa_{5-x}Cu₅O_y</i>	30 – 35	1986
<i>(La_{0,9}Ba_{0,1})₂CuO_{4-δ} em 1 GPa</i>	52	1986
<i>YBa₂Cu₃O_{7-δ}</i>	95	1987
<i>Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀</i>	110	1988
<i>Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀</i>	125	1988
<i>Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ em 7 GPa</i>	131	1993
<i>HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}</i>	133	1993
<i>HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} em 25 GPa</i>	155	1993
<i>Hg_{0,8}Pb_{0,2}Ba₂Ca₂Cu₃O_x</i>	133	1994
<i>HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} em 30 GPa</i>	164	1994

Tabela 1 - Recordes das temperaturas de transição através dos anos [12].

No início de 1987, pesquisadores tinham fabricado um composto de lantânio o qual era supercondutor próximo a 40 K em pressão atmosférica [13] e [14] e acima de 52 K sob alta pressão[11]. Em seguida o sistema supercondutor YBCO foi descoberto [15] e [16]. No início de 1988 a supercondutividade alcançou a marca dos 110 K com o composto *Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀* [17] [18] e então a 125K com *Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀* [19][20]. Mais tarde em 1993 pesquisadores relataram uma temperatura crítica de 131,8 K para o composto *Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10-x}* em uma pressão de 7 GPa [21]. Vários pesquisadores obtiveram *T_C* acima de 130 K para a série de compostos do *HgBa₂Ca_nCu_{n+1}O_{2n+4}* com *n* = 1 ou 2.

A temperatura de transição dos compostos que contém *Hg* aumentam com a pressão como mostrado na Fig. 1 (a) e na Tabela 1, com valores de *T_C* na faixa de 150K, são encontrados para pressões acima de 10GPa.

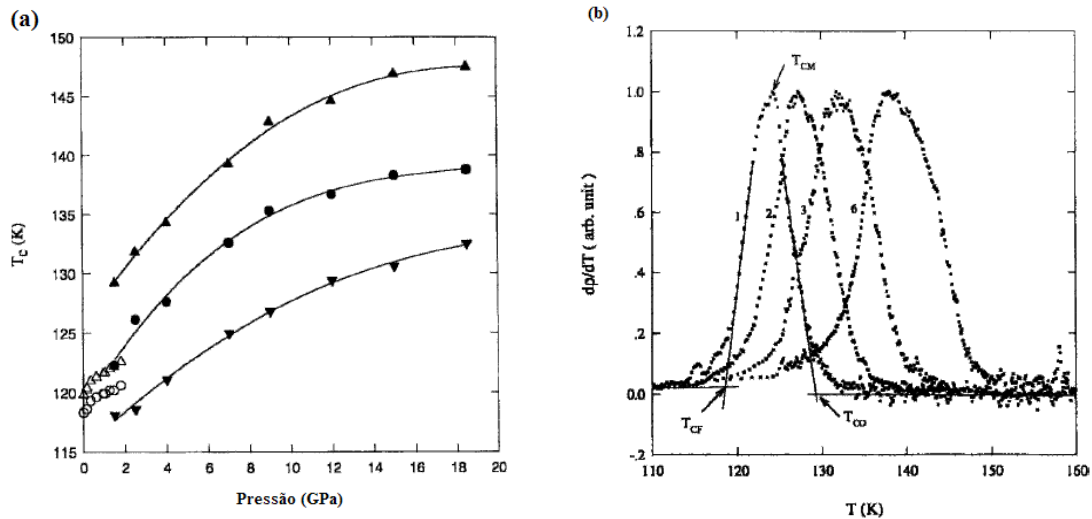


Figura 1 - Efeito da pressão na temperatura de transição para um supercondutor do tipo $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ mostrando em (a) a dependência da pressão com os valores da temperatura crítica para concentrações diferentes. Em (b) é mostrada a dependência da temperatura com a derivada da resistividade dp/dT nas pressões de 1.5, 4, 7 e 18.5 GPa [22].

Este rápido avanço dos supercondutores excedeu aqueles de décadas anteriores como mostrado na Tabela 1 e esboçado na Fig. 2. Por 56 anos o elemento Nióbio, e seus compostos, dominaram o campo da supercondutividade em termos de T_c . Além de fornecerem os valores mais altos de T_c , os compostos de Nióbio tais como NbTi e Nb_3Sn são também ótimos materiais magnéticos: para o NbTi o $B_{C2} = 10 \text{ T}$ e para Nb_3Sn o $B_{C2} = 22 \text{ T}$ em 4,2K, onde o B_{C2} é o campo crítico superior em um supercondutor do Tipo II, no sentido de que ele coloca um limite sobre o campo magnético atingido por um ímã, portanto a aplicação de campo magnético que excede o B_{C2} leva um supercondutor ao estado normal. O período de 1930 a 1986 pode ser chamado da era do Nb da supercondutividade. Este novo período que começou em 1986 tornou-se a era do óxido de Cobre por causa, até agora, da presença do Cu e do Oxigênio o qual com raríssimas exceções tem sido encontrado T_c acima de 40K. É também interessante observar que o Hg foi o primeiro supercondutor conhecido, e agora, um século depois, os compostos de mercúrio tem se mostrado os melhores, no sentido de terem as temperaturas críticas mais elevadas.

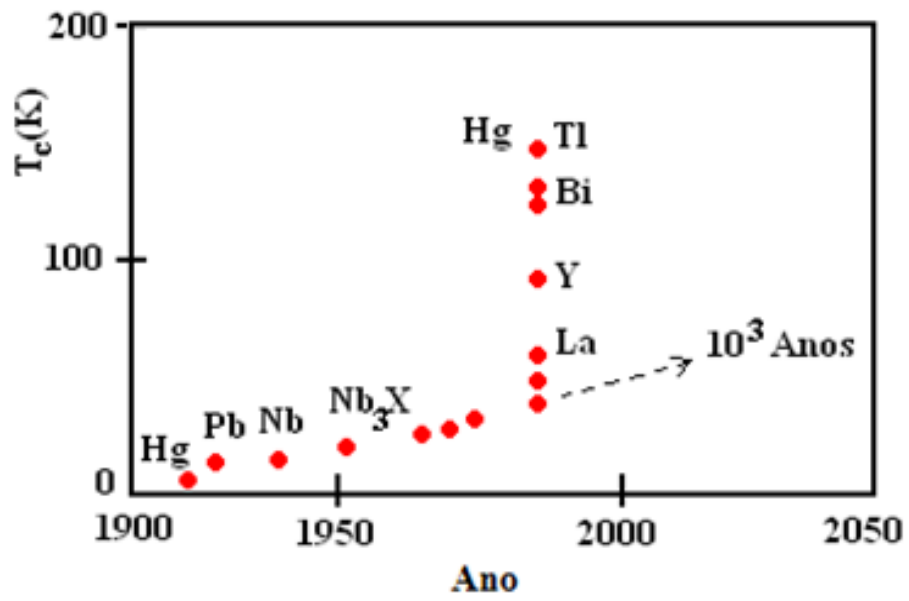


Figura 2 - Aumento das temperaturas de transição com o tempo. A extrapolação linear dos dados antes de 1986 prevê quando a temperatura ambiente será alcançada, por volta de 1000 anos [22].

2 Conceitos básicos de supercondutividade

2.1 Supercondutores do Tipo I e do Tipo II

Existe uma diferença entre supercondutor e condutor perfeito, definido como um condutor no qual o livre caminho médio dos portadores é infinito. Analisando matematicamente o problema, observa-se que ao ser submetido a um campo magnético, um condutor perfeito não produz uma corrente de blindagem permanente, o campo penetra na amostra.

A Fig. 3(a) mostra a curva de magnetização esperada para um supercondutor nas condições do experimento de Meissner-Ochsenfeld. A curva se aplica quantitativamente a uma amostra na forma de um cilindro longo submetido a um campo magnético longitudinal. Amostras puras de muitos materiais exibem este tipo de comportamento; estes materiais são chamados de Supercondutores do Tipo I.

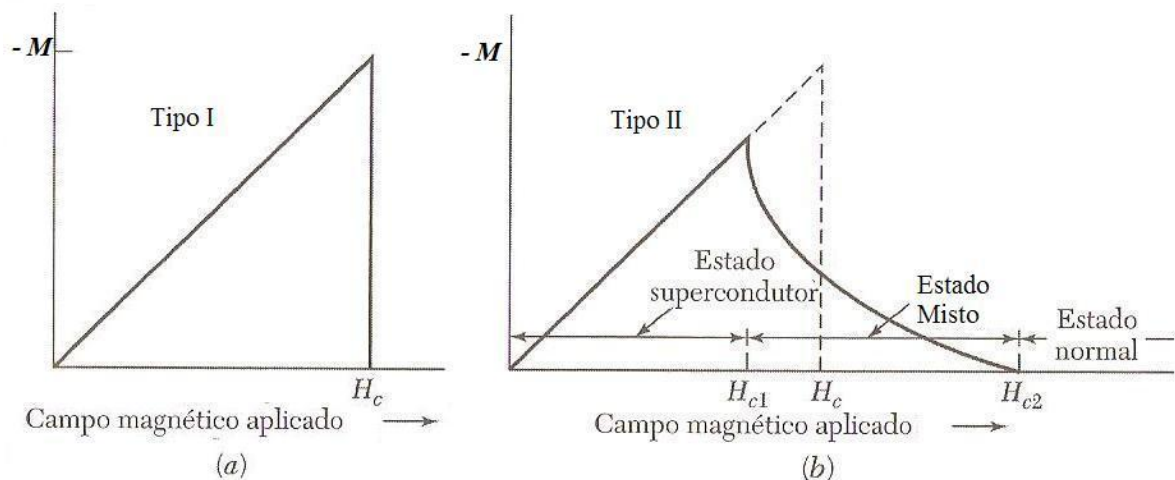


Figura 3 – (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor do tipo I. Acima do campo magnético H_c , o material passa a ser um condutor normal. (b) Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor do tipo II. O fluxo começa a penetrar no material quando é atingido um campo H_{c1} menor que o campo crítico H_c . O material se mantém no estado de vórtices e conserva suas propriedades supercondutoras até ser atingido o campo H_{c2} [23].

Os materiais cuja curva de magnetização tem a forma como mostrado na Fig. 3(b) são chamados de Supercondutores do Tipo II. Na maioria dos casos trata-se de ligas ou metais de transição com altos valores de resistividade elétrica no estado normal, ou seja, materiais em que o livre caminho médio dos portadores é pequeno.

Os supercondutores do tipo II possuem propriedades supercondutoras até um valor crítico do campo magnético representado por H_{C2} . Entre o campo crítico inferior H_{C1} e o campo crítico superior H_{C2} , existe um fluxo magnético no interior da amostra, ou seja, o efeito Meissner não é completo. O valor de H_{C2} pode ser mais de 100 vezes maior do que o valor H_C . Na região entre H_{C1} e H_{C2} , o supercondutor é atravessado por linhas de fluxo magnético e diz-se nesse momento que o supercondutor se encontra no estado de vórtices. Conforme aumenta o campo magnético aplicado até o primeiro campo crítico H_{C1} começam a entrar os vórtices de corrente para o interior da amostra. Continuando a aumentar o campo aplicado aumenta o número de vórtices e há um segundo campo crítico H_{C2} onde o interior da amostra é totalmente preenchido de campo magnético, ou seja, passa para o estado normal. Há um terceiro campo crítico $H_{C3} = 1,69 H_{C2}$, onde uma fina camada supercondutora aparece na superfície da amostra. Na Fig. 4 está apresentado o diagrama de fase dos supercondutores do tipo II.

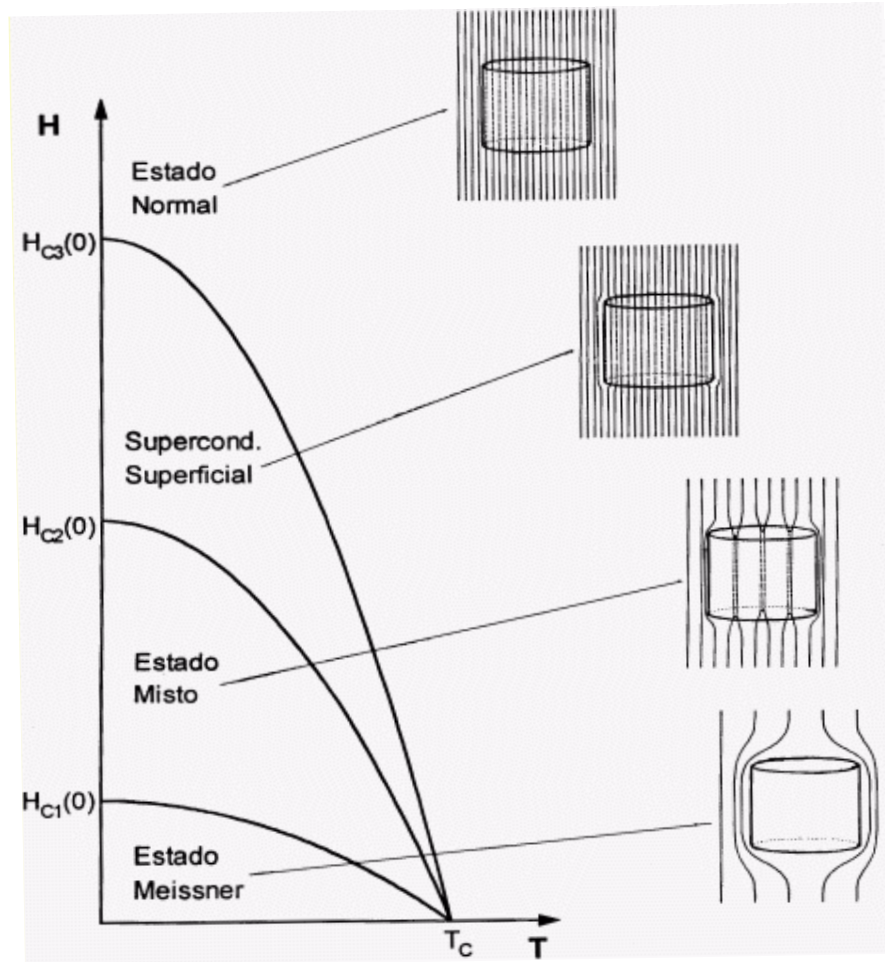


Figura 4 - Diagrama de fases de um supercondutor do tipo II mostrando a região onde o campo magnético aplicado é blindado do interior da amostra (Estado Meissner). A região onde há vórtices dentro da amostra (Estado Misto). A região onde há supercondutividade apenas numa camada na superfície da amostra (Supercondutividade superficial) e a região onde não há supercondutividade (Estado Normal) [24].

2.2 Resistividade

2.2.1 Resistividade acima de T_C

A resistividade de um condutor típico depende linearmente da temperatura em altas temperaturas e obedece a lei de Bloch T^5 [25] em baixas temperaturas. Supercondutores clássicos, ou de baixas temperaturas críticas, estão na região da *lei de Bloch* se as temperaturas de transições forem baixas o suficiente como ilustrado na Fig. 5(a). Os supercondutores de alta temperatura crítica tem temperaturas de transições que estão na região linear correspondendo ao esboço da resistividade na Fig. 5(b). No entanto, atualmente a situação é mais complicada devido ao fato da resistividade de monocristais de *HTS* serem

fortemente anisotrópicas. Vários tratamentos teóricos da resistividade de cupratos tem aparecido como, por exemplo, *Griessen 1990* [26].

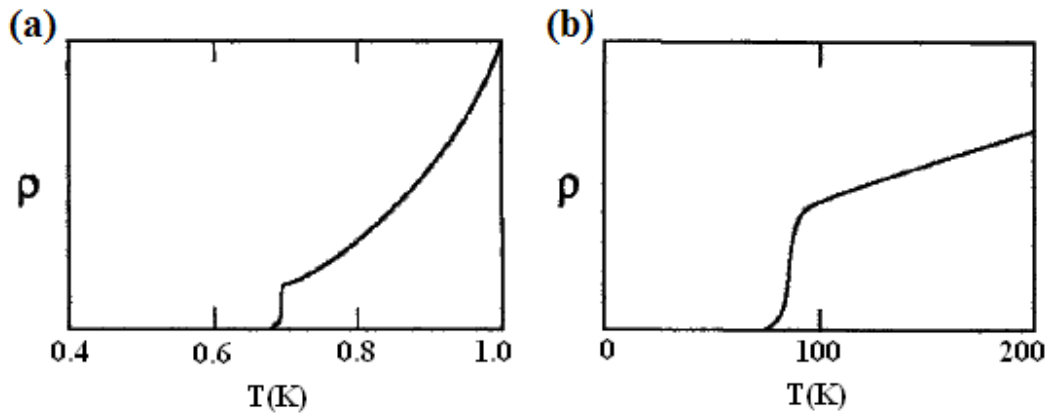


Figura 5 - Queda abrupta da resistividade (ρ) para zero na temperatura de transição de um supercondutor, em (a) para um supercondutor de baixa temperatura na região da Lei Bloch de T^5 e em (b) um supercondutor em alta temperatura na região linear [22].

Bons condutores, tais como Cobre e Prata, têm resistividade a temperatura ambiente de cerca de $1,5 \mu\Omega.cm$ enquanto que na temperatura do nitrogênio líquido (77K) a resistividade tipicamente diminui por um fator no intervalo de 3 a 8 vezes. Os supercondutores elementares, tais como *Nb*, *Pb* e *Sn* possuem resistividade na temperatura ambiente de um fator de 10 vezes maior do que os bons condutores. Os elementos metálicos tais como *Ba*, *Bi*, *La*, *Sr*, *Tl* e *Y*, que também estão presentes nos óxidos supercondutores, possuem resistividades a temperatura ambiente de 10 até 70 vezes a do *Cu*.

Os cupratos supercondutores possuem resistividade ainda maior a temperatura ambiente, mais do que três ordens de grandeza maior que a do Cobre metálico. A resistividade desses materiais acima de T_C diminui mais ou menos linearmente com o decréscimo da temperatura até a vizinhança de T_C , como mostrado na Fig. 6.

Vemos da Fig. 6 que para o composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que também é referido como YBCO ou Y-123, começa a afastar da linearidade por volta de 600 K a 700 K próximo a uma transição de fase ortorrômbica para tetragonal, quando muda de um material metálico, abaixo da transição, para um material semiconductor acima da mesma. O aquecimento provoca uma perda de Oxigênio como mostrado na Fig. 7, *Grader 1987* [27].

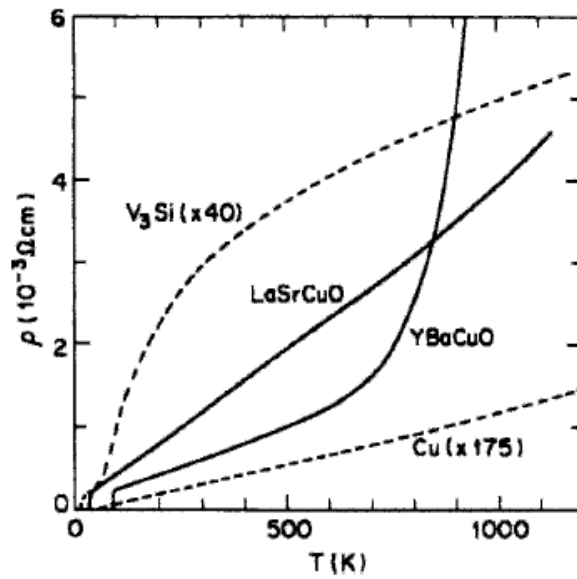


Figura 6 - Comparação de resistividades do LaSrCuO e YBCO com os compostos A15 e com o Cobre, não supercondutor [22].

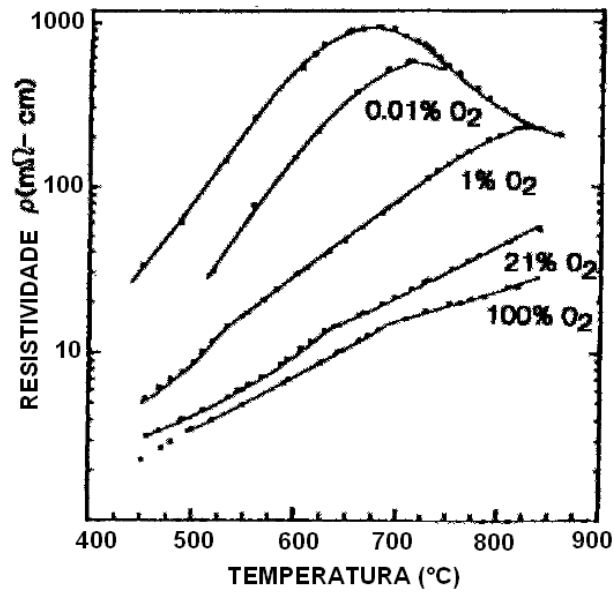


Figura 7 - Dependência da temperatura com a resistividade do YBCO para diferentes pressões parciais de Oxigênio [22].

A resistividade de metais de baixa qualidade a altas temperaturas tende a saturar para um valor independente da temperatura quando o livre caminho médio l se aproxima do comprimento de onda $\lambda_F = 2\pi/k_F$ associado com o nível de Fermi, onde k_F é o vetor de onda de Fermi.

2.2.2 Resistividade anisotrópica

A resistividade do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ tem um valor em torno de duas ordens de grandeza maior no eixo c a no plano ab , assim quando comparamos a resistividade no eixo c com a resistividade no plano ab temos:

$$\frac{\rho_c}{\rho_{ab}} \approx 100$$

onde ρ_c significa a resistividade no eixo c e ρ_{ab} significa a resistividade no plano ab formado pelos eixos a e b da célula unitária.

Só para comparação, a mesma quantidade para o composto $Bi_{2+x}Sr_{2-y}CuO_{6+\delta}$, é em torno de 10^5 [28]. A dependência da resistividade com a temperatura exibe um pico próximo a T_c no caso de ρ_c (Fig. 8).

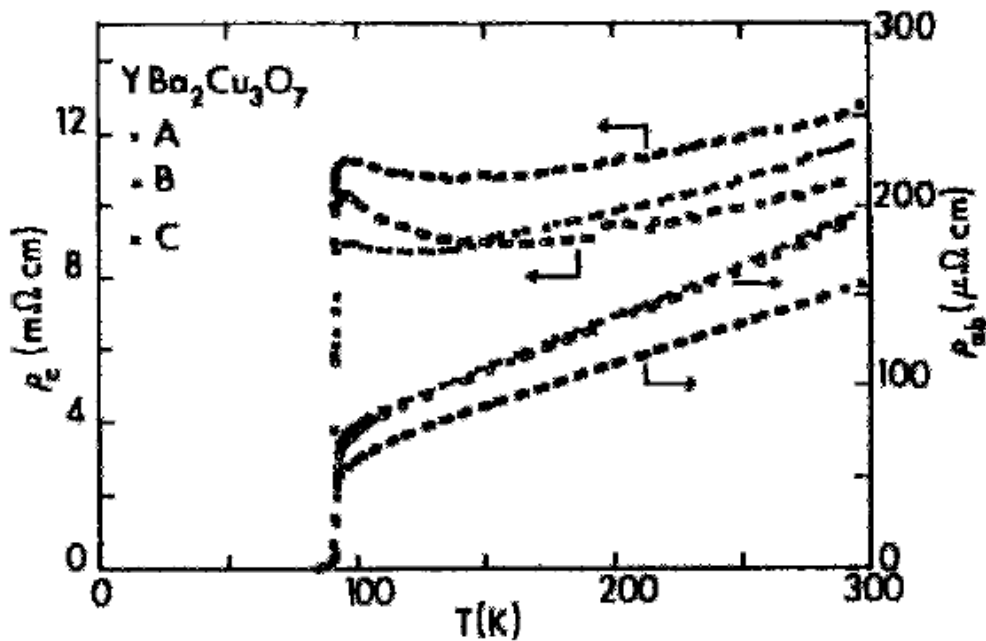


Figura 8 - Resistividade para um fluxo de corrente paralelo (ρ_{ab}) e perpendicular (ρ_c) aos planos de CuO do composto YBCO, para amostras diferentes A, B e C [22].

Quando esses dados são ajustado pelas expressões de Anderson e Zou [29], (1) e (2) graficando $\rho_{ab}T$ e ρ_cT , a partir dos dados da Fig. 8, com T^2 um bom ajuste é obtido como é mostrado na Fig. 9, onde A e B são parâmetros a serem ajustados.

$$\rho_{ab} = \frac{A_{ab}}{T} + B_{ab}T \quad (1)$$

$$\rho_c = \frac{A_c}{T} + B_c T \quad (2)$$

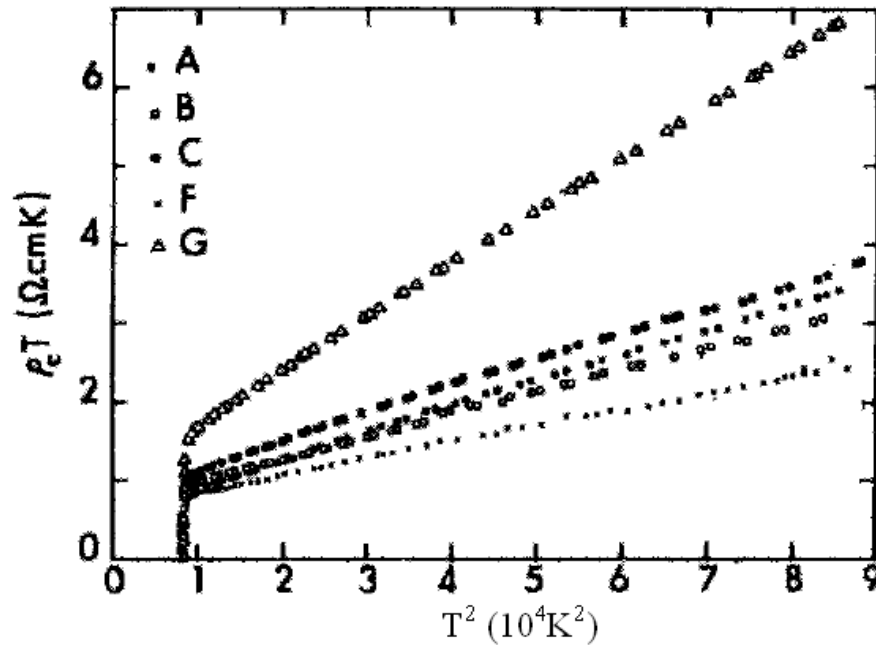


Figura 9 - Gráfico de ρ_c versus T para testar a validade da Eq. (2) para 5 monocristais diferentes de YBCO, A, B, C, F e G [22].

2.3 A regra de Matthiessen

A resistividade elétrica da maioria dos metais na temperatura ambiente (300K) é dominada por colisões dos elétrons de condução com fônons da rede cristalina; na temperatura do hélio líquido (4,2K), a resistividade é dominada por colisões com átomos de impurezas e imperfeições da rede cristalina (Fig.10). Como os dois processos são praticamente independentes, se o campo elétrico fosse desligado, a distribuição de momentos voltaria ao estado inicial, com um tempo de relaxação médio dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_o} \quad (3)$$

onde τ_{ph} e τ_o são os tempos médios entre colisões para espalhamento por fônons e por impurezas, respectivamente.

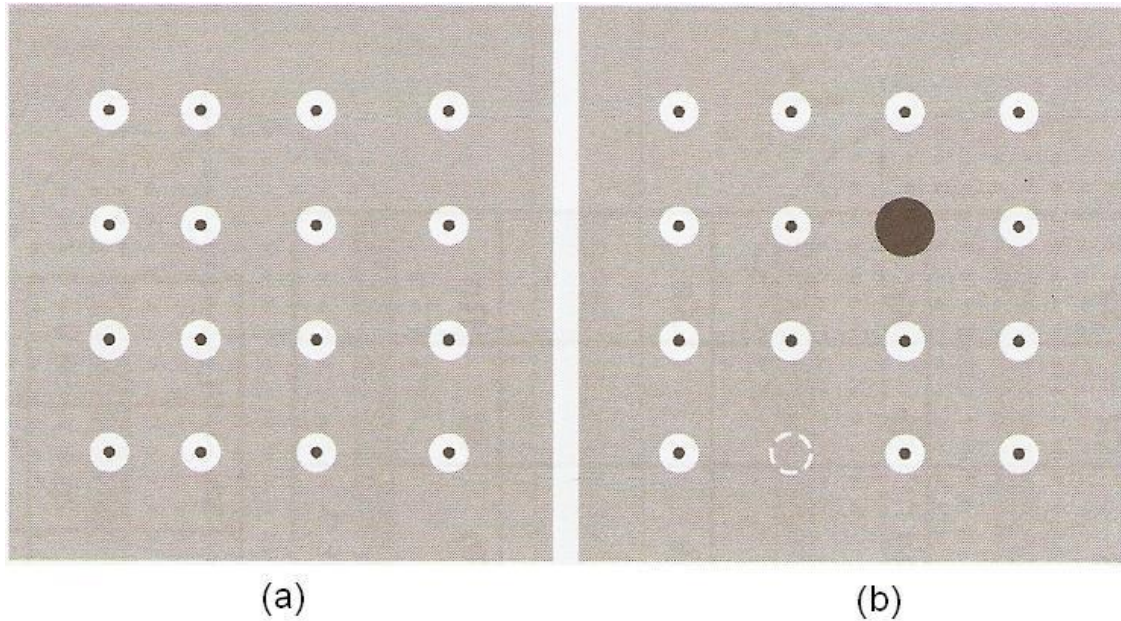


Figura 10 - Na maioria dos metais, a resistividade elétrica é causada pelas colisões de elétrons com irregularidades da rede cristalina como (a) fônons, (b) impurezas e defeitos.

A resistividade é dada por:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) \quad (4)$$

onde ρ_{ph} é a contribuição dos fônons para a resistividade e ρ_0 é a contribuição das imperfeições da rede cristalina. Na maioria dos casos, ρ_{ph} é independente da concentração de defeitos e ρ_0 é independente da temperatura. Esta observação empírica constitui a chamada *Regra de Matthiessen*, que é conveniente para análise de resultados experimentais (Fig. 11).

A resistividade residual, $\rho_o(0)$, é a resistividade extrapolada para 0K, já que $\rho_{ph} \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow 0$. A resistividade da rede cristalina, $\rho_{ph} = \rho - \rho_o(T)$, é a mesma para amostras do mesmo metal com diferentes graus de perfeição ou pureza. A *razão de resistividade* de uma amostra, definida como a razão entre a resistividade da amostra à temperatura ambiente e a resistividade residual, é uma forma conveniente de indicar o grau de pureza da amostra. Para muitos materiais, cada 1% de impureza em solução sólida produz uma resistividade residual da ordem de $1\mu\Omega \cdot cm$.

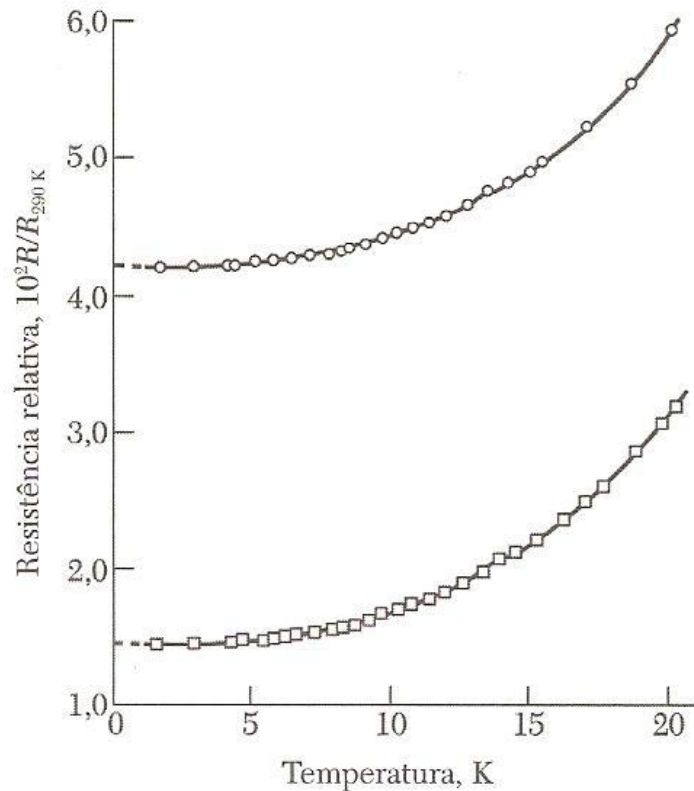


Figura 11 - Resistência do Potássio abaixo de 20K. A diferença entre as resistividades residuais é atribuída a diferentes concentrações de impurezas e imperfeições da rede cristalina nas duas amostras [23].

2.4 Resistência zero

Em 1911, quando Onnes mediu a resistência para o Mercúrio ele esperava encontrar uma dependência com a temperatura seguindo a *Regra de Matthiessen*.

Ao invés disso, para sua surpresa, ele encontrou que para uma temperatura abaixo de 4,2K a resistência cai a zero, como é mostrado na Fig. 12. Ele tinha descoberto a supercondutividade. Nesta temperatura o Mercúrio passa do estado normal metálico para um supercondutor. A Fig. 5(a) mostra a mudança abrupta da resistência para zero para o caso de um supercondutor do *Tipo I* onde T_c está na região de baixas temperaturas seguindo a *lei de Bloch de T^5* enquanto que na Fig. 5(b) é mostrado o que acontece no caso de um supercondutor de alta temperatura crítica onde T_c está na região linear.

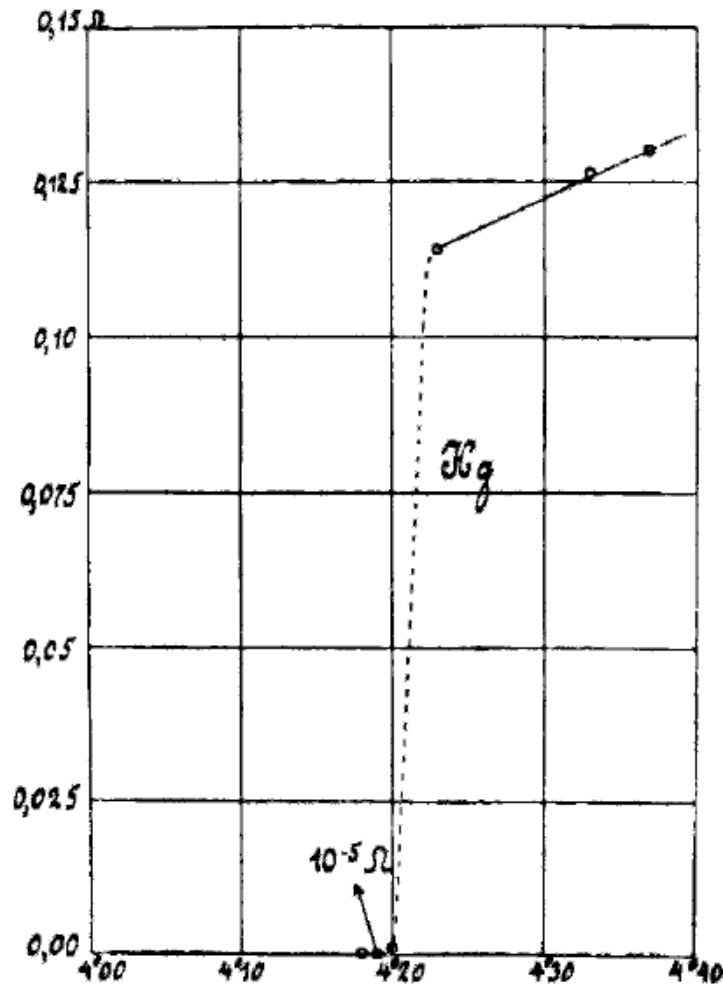


Figura 12 - Resistência versus temperatura, gráfico obtido por Kamerlingh Onnes quando descobriu a supercondutividade em 1911.

2.5 A queda da resistividade em T_c

As figuras 5(a), 5(b), 8 e 9 mostram a queda abrupta na resistência que ocorre em T_c . Também existe uma queda semelhante na suscetibilidade magnética χ em T_c . A medida da suscetibilidade magnética é o mais típico indicador termodinâmico do estado supercondutor, pois a magnetização é uma variável termodinâmica. A resistividade, por outro modo, é facilmente medida, e pode ser melhor usada para aplicações. Geralmente, o valor determinado de T_c a partir da resistividade indo para zero ocorre numa temperatura ligeiramente mais alta que com o valor determinado a partir da suscetibilidade magnética. Isto acontece porque alguma pequena parte do material supercondutor perde a resistência e um ou mais caminhos supercondutores com $R = 0$ são formados e ficam entre os contatos dos

eletrodos que são usados para fazer a medida, assim à corrente percola entre essas regiões supercondutoras. Em contraste, medidas diamagnéticas, dependem de correntes de blindagem que são formadas a partir do campo magnético externo \mathbf{B} aplicado numa fração apreciável no volume da amostra, e isso acontece quando o material está completamente no estado supercondutor. Portanto, esses caminhos podem produzir uma queda brusca na resistividade em temperaturas acima das temperaturas em que se têm quedas pronunciadas no diamagnetismo, que por sua vez precisam de extensas regiões de supercondutividade.

2.6 Temperatura de transição

Antes de passar à discussão das propriedades magnéticas e de transporte dos supercondutores será feita uma breve discussão sobre a temperatura de transição. Aqui é feita uma discussão do ponto de vista da mudança de resistividade ainda que as mudanças diamagnéticas sejam os indícios mais fundamentais para encontrarmos T_C , como já citado anteriormente.

Embora a transição do estado normal para o estado supercondutor seja muito brusca, experimentalmente ela ocorre gradualmente e às vezes abruptamente. A Fig. 13 mostra um decréscimo gradual da resistividade perto de T_C que foi relatado por Bednorz e Müller [9] no primeiro artigo publicado dos HTS.

Um exemplo de uma transição estreita centrada em 90 K com largura de $\approx 0,3$ K é mostrado na Fig. 14. Estes dois casos correspondem a $\Delta T/T_C \approx 1/2$ e $\Delta T/T_C \approx 0,003$ respectivamente.

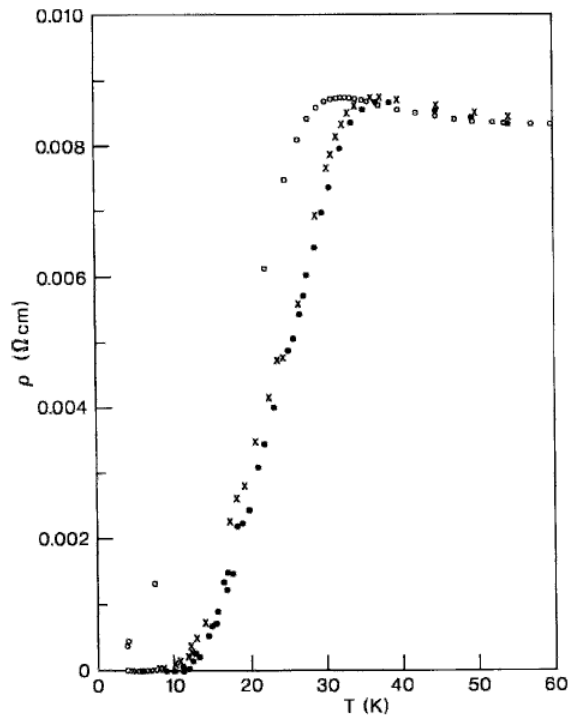


Figura 13 - Essa figura mostra o primeiro relato da queda da resistência a zero para um supercondutor de alta temperatura crítica [22].

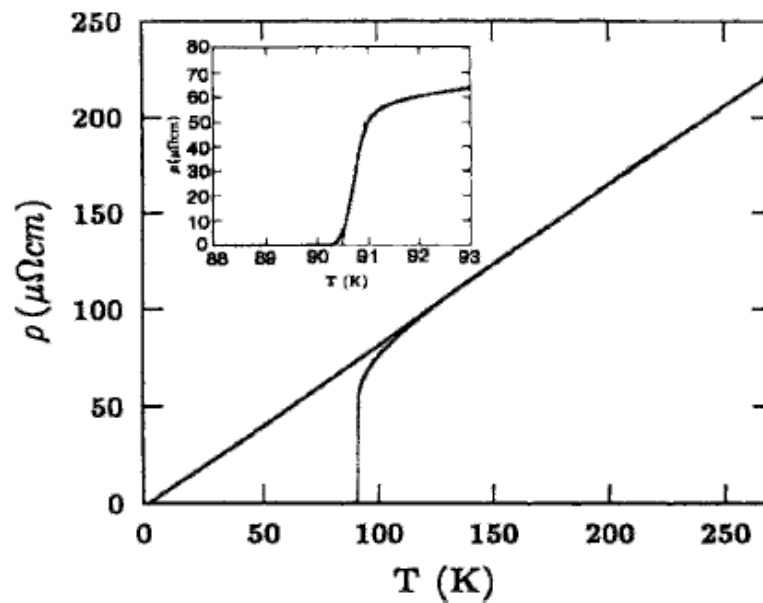


Figura 14 – Queda brusca da resistência para zero de um filme epitaxial de YBCO [23].

Uma nítida queda da resistência para zero é uma boa medida da qualidade ou pureza da amostra. A Fig. 15 mostra como é a queda da resistividade para zero em uma amostra de Estanho puro e torna-se amplamente deslocada para temperaturas mais altas para uma amostra impura. Em um sentido o Estanho impuro é um supercondutor melhor, pois tem

uma temperatura crítica maior do que o Estanho puro, mas é pior no sentido de ter uma transição mais larga. Quando os supercondutores de alta temperatura crítica são dopados com íons paramagnéticos nos sítios do Cobre, a temperatura de transição se desloca para valores menores e com transições mais amplas, enquanto que a dopagem nos sítios do Ítrio no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tem um efeito muito pequeno em T_C como pode ser visto pela comparação dos dados nos gráficos da Fig. 16. Isto pode ser explicado, a princípio, pela movimentação dos supereletrons nos planos de óxido de Cobre.

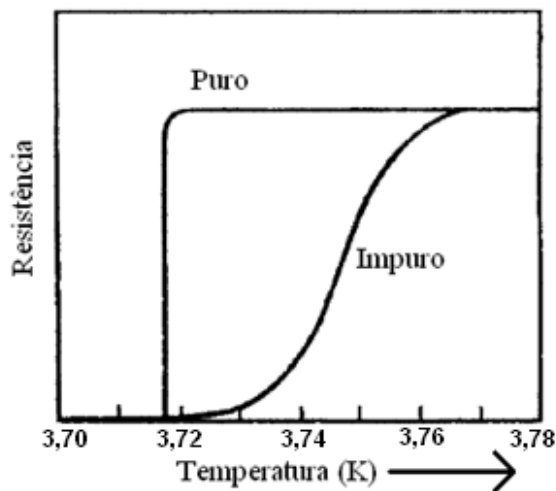


Figura 15 - Queda ampla e brusca na resistência de uma amostra de Estanho puro e impuro respectivamente [30].

Existem varias maneiras de definir a posição e a precisão, ou largura, da temperatura de transição supercondutora, a literatura está muito longe de ser coerente neste ponto. Alguns autores falam em termos do início da curva, outros no ponto médio, e outros autores falam no ponto da resistência zero (final da curva), aqui vamos tomar como referência o início. A Fig. 17 mostra uma curva experimental de resistividade bem como uma curva de suscetibilidade dc. No início, é onde a curva experimental inicia a queda desviando do comportamento linear extrapolado de altas temperaturas dado pela equação (4), indicado pela linha tracejada na Fig. 17. Geralmente os valores de T_C que estão listados em tabelas são valores ordinários dos pontos médios no qual $\rho(T)$ tem um decréscimo de 50% abaixo do valor inicial.

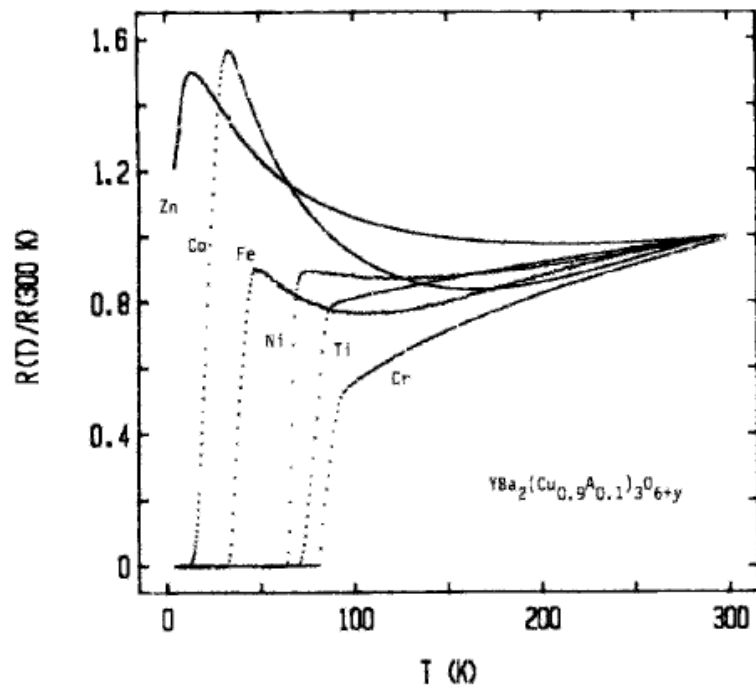


Figura 16 - Influência da dopagem no composto YBCO com os elementos Ti, Cr, Fe, Co, Ni e Zn [22].

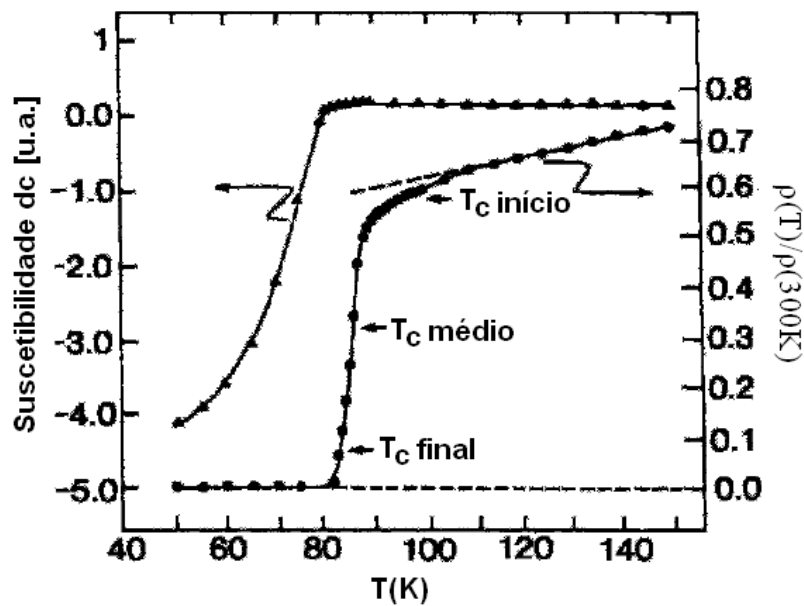


Figura 17 - Dependência com a temperatura da resistividade e da magnetização para uma amostra de $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mostrando as T_C no início, meio e no final da transição [22].

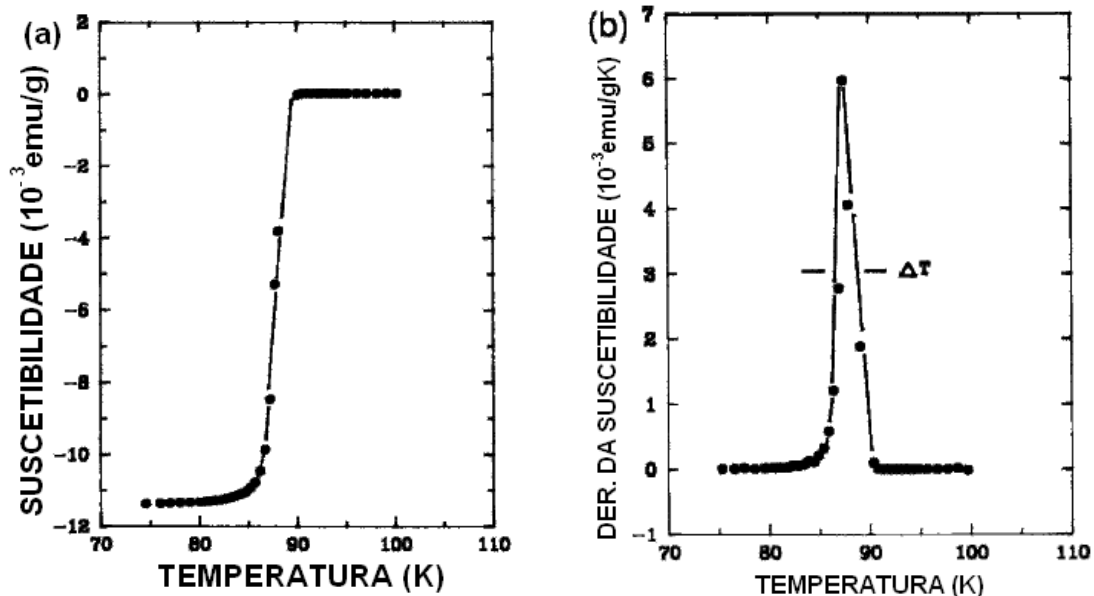
O ponto no qual a primeira derivada da curva da resistividade, mostrado na Fig. 18(b), alcança o máximo valor poderia ser selecionado como sendo a definição do valor de T_C uma vez que é o ponto de inflexão na curva original [31]. A largura de ΔT entre os pontos de meia amplitude da primeira derivada da curva, ou largura de pico a pico ΔT_{PP} da

segunda derivada da curva esboçada na Fig.18(c) são boas medidas quantitativas da largura de transição. O parâmetro de assimetria igual a $[(A - B) / (A + B)]$, também pode ser avaliado a partir da Fig.18(c).

Aparentemente existem dados suficientes próximos ao ponto médio da Fig.18(a) para definir com precisão a temperatura de transição, mas a primeira e a segunda derivadas da curva nas figuras 18(b) e 18(c) respectivamente, mostram que esse não é o caso. Essa necessidade por pontos adicionais demonstram a maior precisão do método da derivada.

Em geral, a região de transição tem largura finita, e uma abordagem típica é definir T_C em termos dos pontos onde ocorre uma mudança brusca da antiga fase para a nova fase, ou seja, do estado normal para o estado supercondutor. Normalmente se dá menos importância para as mudanças mais graduais que ocorrem no início ou no final da transição para o novo estado de equilíbrio.

O início da supercondutividade em um material é importante do ponto de vista físico por que isso sugere que regiões supercondutoras estão se formando, enquanto que o ponto zero é importante do ponto de vista de engenharia porque é quando o material pode finalmente transportar uma supercorrente.



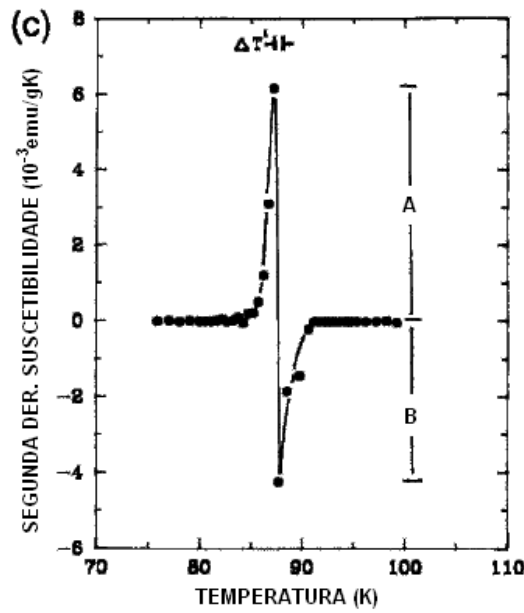


Figura 18 - Suscetibilidade a campo zero (ZFC – Zero Field Cooled) para o YBCO como função da temperatura em um campo magnético de 0,1 mT; (a) a suscetibilidade graficada como usualmente $\chi \times T$; (b) gráfico da primeira derivada $\frac{\partial \chi}{\partial T}$; (c) gráfico de segunda derivada $\frac{\partial^2 \chi}{\partial T^2}$ [22].

2.7 Algumas propriedades magnéticas da matéria

Antes de discutir as propriedades magnéticas serão definidas algumas grandezas.

Das equações fundamentais do eletromagnetismo, as equações de Maxwell, temos primeiramente as duas equações homogêneas:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (5)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

e as duas equações não homogêneas:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (7)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (8)$$

onde ρ e \mathbf{J} se referem respectivamente a *densidade de carga livre* e a *densidade de corrente livre*. As duas densidades são ditas serem “livres” por que nenhuma delas surge a partir da reação do meio com a presença de campos aplicados externamente, cargas ou correntes. Os campos \mathbf{B} e \mathbf{H} e os campos \mathbf{E} e \mathbf{D} se relacionam através das seguintes equações:

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (9)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (10)$$

em que \mathbf{P} é o momento de dipolo elétrico por unidade de volume [32], lembrando que $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, onde o meio é caracterizado pela permeabilidade magnética μ e a permissividade elétrica ε , e μ_0 e ε_0 são os valores correspondentes ao espaço livre (*vácuo*). Estes, é claro, estão no SI. Quando for usado o sistema CGS temos que $\mu_0 = \varepsilon_0 = 1$ e o fator 4π deve ser inserido na frente de \mathbf{M} e \mathbf{P} . Os campos fundamentais elétrico \mathbf{E} e magnético \mathbf{B} são os campos que entram na *força de Lorentz*.

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (11)$$

para uma força \mathbf{F} atuando em uma carga q com velocidade \mathbf{v} em uma região onde existem os campos \mathbf{E} e \mathbf{B} .

Assim, \mathbf{E} e \mathbf{B} são medidas macroscópicas dos campos elétrico e magnético e as vezes \mathbf{B} é chamado de *indução magnética* ou de *densidade do fluxo magnético*.

É conveniente escrever a Eq. (8) em termos do campo fundamental \mathbf{B} usando a Eq. (9) obtendo assim:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{J} + \nabla \times \mathbf{M}) + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (12)$$

onde o termo da corrente de deslocamento $\partial \mathbf{D} / \partial t$ é normalmente negligenciado para condutores e supercondutores e assim é muitas vezes omitido. A reação do meio para um

campo magnético aplicado produz uma densidade de corrente de magnetização $\nabla \times \mathbf{M}$ que pode ser muito grande em supercondutores.

2.8 Definição da magnetização

Quando submetemos uma porção da matéria a um campo magnético externo, os elétrons que se movem em torno do núcleo passam a sofrer a ação de uma força magnética causada pelo campo. A força magnética é sempre perpendicular ao campo e à velocidade, e o movimento descrito pelos elétrons é, de uma forma geral, uma hélice ou espiral em torno das linhas de campo. Vamos considerar um desses elétrons e estudar o que acontece com ele quando o campo magnético externo \mathbf{B} é aplicado. Essa situação pode ser vista na Fig.19 a seguir:

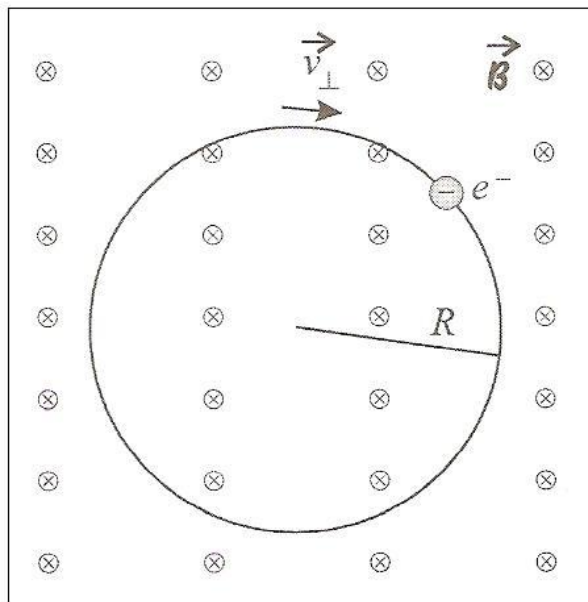


Figura 19 - Um elétron em um material magnético submetido a um campo magnético externo.

Na Fig.19 vemos um campo magnético externo \mathbf{B} aplicado de forma perpendicular à página, entrando nela. Os elétrons ao se moverem, fazem com uma velocidade \mathbf{v} , cuja componente perpendicular ao campo magnético é dada por v_{\perp} . A componente paralela ao campo é constante, porque o elétron, nessa direção, não é submetido a nenhuma força. Na direção perpendicular, no entanto, o movimento é circular uniforme e a força magnética age como uma força centrípeta.

O elétron, ao descrever orbitas circulares no sentido horário, é equivalente a uma corrente i formada por uma carga positiva de valor igual ao da carga do elétron, só que circulando no sentido anti-horário, como mostra a Fig. 20.

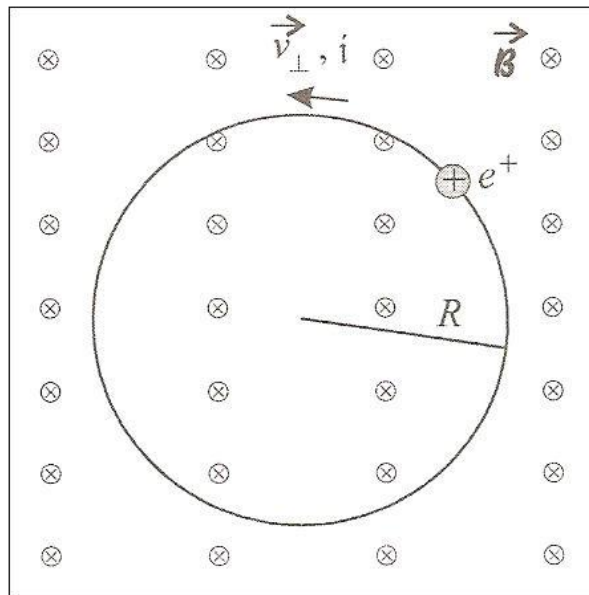


Figura 20 - Corrente elétrica gerada pelo elétron de um material magnético submetido a um campo magnético externo.

Agora, usando a regra da mão direita, podemos verificar que essa corrente i definida pelo elétron gera um campo magnético que está orientado perpendicularmente à página, saindo dela, como mostra a Fig. 21, que é uma visão lateral da Fig. 20.

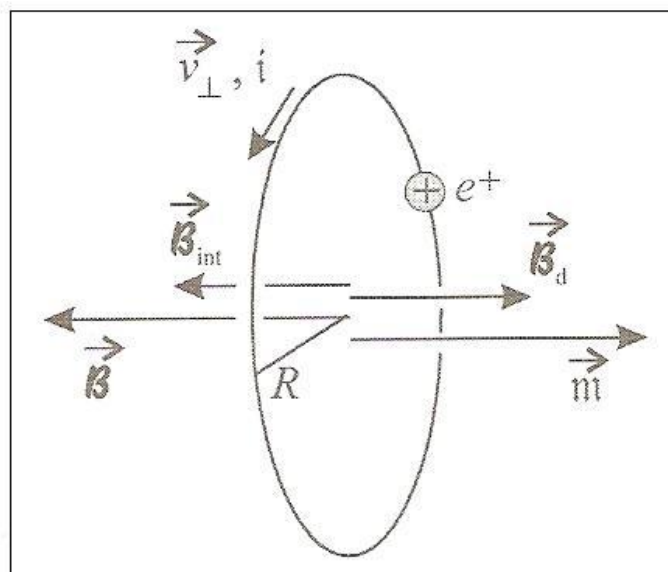


Figura 21 - Campo magnético B dos dipolos gerados pelos elétrons que se movem nas suas orbitas juntamente com o campo magnético total interno B_{int} .

O elétron que gira ao redor das linhas de campo magnético dá origem a um momento de dipolo magnético induzido, também chamado de *momento de dipolo magnético orbital*. O campo magnético gerado por todos os dipolos induzidos é o campo magnético dos dipolos, \mathbf{B} . O campo gerado pelos dipolos magnéticos orbitais soma-se ao campo externo no interior da amostra, de forma que eles resultam no campo total \mathbf{B}_{int} . Note que o campo \mathbf{B} é sempre oposto ao campo externo, de modo que o campo interno \mathbf{B}_{int} é menos intenso que o campo externo. Esse é o fenômeno do diamagnetismo.

É definida uma grandeza que é a soma dos momentos magnéticos de dipolo num volume V dividido por esse volume, ou seja,

$$\mathbf{M} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta v} \sum_i \mathbf{m}_i \quad (13)$$

Essa grandeza, extremamente importante, é a *magnetização de uma amostra*. Como toda porção de matéria contém átomos e, portanto, elétrons que orbitam em torno dos núcleos desses átomos, toda porção de matéria apresenta um caráter diamagnético. Entretanto, esse caráter diamagnético pode ficar mascarado pela existência do paramagnetismo.

2.9 A suscetibilidade magnética

Agora podemos definir a suscetibilidade magnética que é uma medida da resposta magnética de um material.

É conveniente expressar a Eq. (9) em termos da suscetibilidade magnética, χ , que é uma grandeza adimensional, da seguinte forma:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (14)$$

para obtermos:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}(1 + \chi)(SI) \quad (15(a))$$

ou

$$\mathbf{B} = \mathbf{H}(1 + 4\pi\chi)(CGS) \quad (15(b))$$

A suscetibilidade magnética (χ) é ligeiramente negativa para materiais diamagnéticos, ligeiramente positiva para materiais paramagnéticos e $\chi \gg 1$ para materiais ferromagnéticos, elementos que são bons condutores tem pequenas suscetibilidade magnética, às vezes ligeiramente negativa como, por exemplo, no *Cu*, e às vezes ligeiramente positiva, como, por exemplo, no *Na*. Compostos inorgânicos não magnéticos como, por exemplo, o *NaCl*, são pouco diamagnéticos, enquanto que compostos magnéticos que contém íons de transição podem ser muito fortemente paramagnéticos, como por exemplo o *CuCl₂*.

A magnetização na Eq. (14) é o momento magnético por unidade de volume como já foi definido anteriormente na Eq. (13) e a suscetibilidade definida nesta equação é claramente adimensional. A suscetibilidade magnética de materiais dopados com íons magnéticos é proporcional às concentrações desses íons nesse material. Em geral, os pesquisadores que estudam as propriedades desses materiais estão mais interessados nas propriedades dos materiais que contém íons.

Para levar em conta esse fato é usual utilizar a suscetibilidade magnética molar χ_M , que no sistema internacional (SI) tem unidades de m³/mol.

2.10 Diamagnetismo perfeito

O diamagnetismo perfeito de um material significa que a sua suscetibilidade magnética vale $\chi = -1$; usando a Eq. (14) e substituindo na Eq. 15(a) temos:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}(1 + \chi) \quad (16)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (17)$$

que é equivalente afirmar que não pode existir um campo magnético \mathbf{B} dentro de um material totalmente diamagnético por que a magnetização \mathbf{M} é diretamente oposta ao campo \mathbf{H} e desse modo temos que:

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H} \quad (18)$$

Quando um supercondutor é colocado em um campo magnético uniforme, as linhas do campo \mathbf{B} do ímã passam por fora do supercondutor, envolvendo-o, ao invés de penetrar no material, e isto faz com que $B = 0$ no seu interior, como é mostrado na Fig.22. Essa distribuição do campo é o resultado da superposição do campo uniforme aplicado pelo ímã e o campo de dipolo inversamente magnetizado da esfera supercondutora, como é mostrado na Fig. 23 [33].

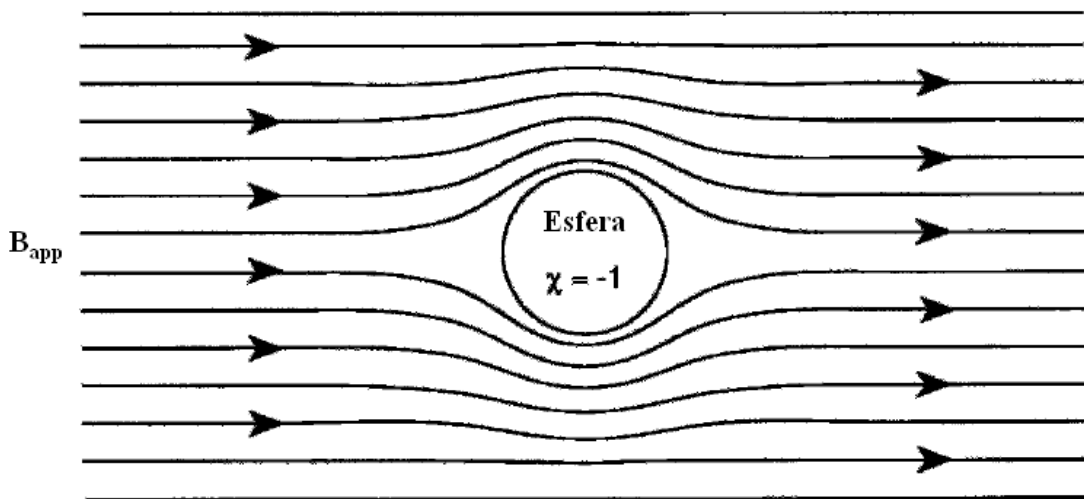


Figura 22 - Curvatura das linhas de campo magnético em torno de uma amostra esférica supercondutora imersa em um campo constante.

Existem dois aspectos para a dinâmica do diamagnetismo perfeito nos supercondutores. O primeiro é a *exclusão* do fluxo magnético: Se um material supercondutor está no estado normal e é resfriado em um campo igual a zero (ZFC) – (*Zero Field Cooled*), isto é, resfriado abaixo de T_C para o estado supercondutor fora de qualquer campo magnético presente, e este material é então colocado em um campo magnético externo, este campo será *excluído* do supercondutor. O segundo aspecto é a *expulsão* do fluxo magnético: Se o mesmo material, no estado normal, é colocado em um campo magnético, o campo irá penetrar no

material e terá quase o mesmo valor dentro e fora do material por que a permeabilidade magnética μ do material tem quase o mesmo valor da permeabilidade μ_0 no vácuo. Se este material é então resfriado na presença de um campo (FC) – (*Field Cooled*), isto é, resfriado abaixo de T_C na presença desse campo, o campo será expulso do material e esse fenômeno é conhecido como *Efeito Meissner*. Embora os processos ZFC e FC conduzam ao mesmo tipo de resultado (ausência de fluxo magnético dentro da amostra supercondutora abaixo de T_C), esses dois processos não são equivalentes.

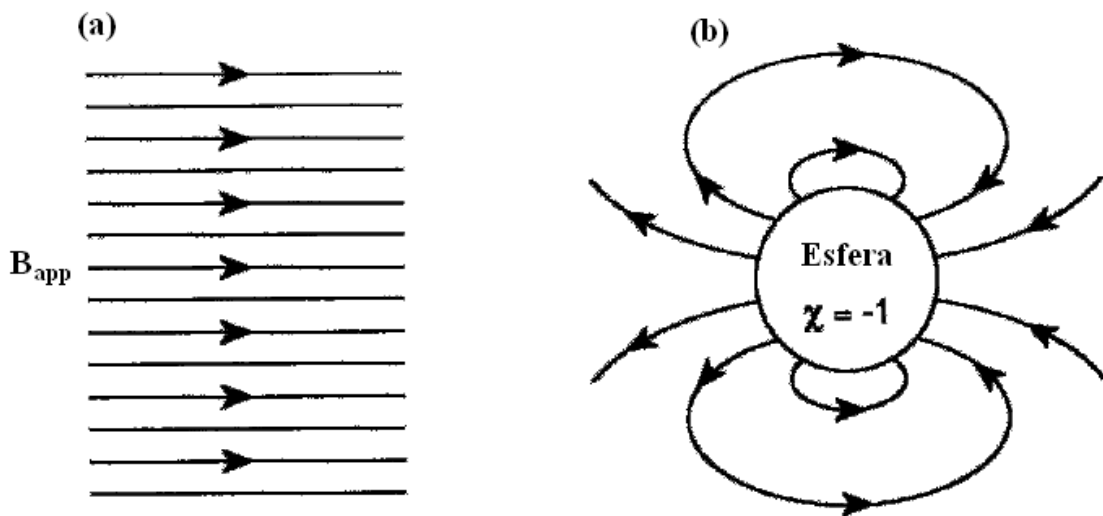


Figura 23 - Em (a) o esboço das linhas de um campo magnético constante aplicado, em (b) o dipolo formado na esfera supercondutora. A soma das figuras *a* e *b* produzem o esquema das linhas formado na Fig. 22.

2.11 Campo magnético dentro de um supercondutor

Para entender melhor a configuração de um campo magnético dentro de um supercondutor vamos considerar uma amostra supercondutora em formato cilíndrico colocada em um campo magnético uniforme com o eixo na direção do campo como está indicado na Fig. 24. Como não existem correntes aplicadas, a condição de contorno na superfície da amostra é dada por:

$$H'_{\parallel} = H''_{\parallel}, \quad (19)$$

onde o índice (') está relacionado com o meio fora da amostra caracterizado por μ' e o índice (") está relacionado com o meio dentro da amostra, que é caracterizado por μ'' , indicando que o campo \mathbf{H} é uniforme no interior com o mesmo valor que o campo aplicado.

$$H_{ap} = H_{in} \quad (20)$$

O campo \mathbf{B} tem somente componente na direção z com o valor $B_{ap} = \mu_0 H_{ap}$ fora e $B_{in} = 0$ dentro da amostra.

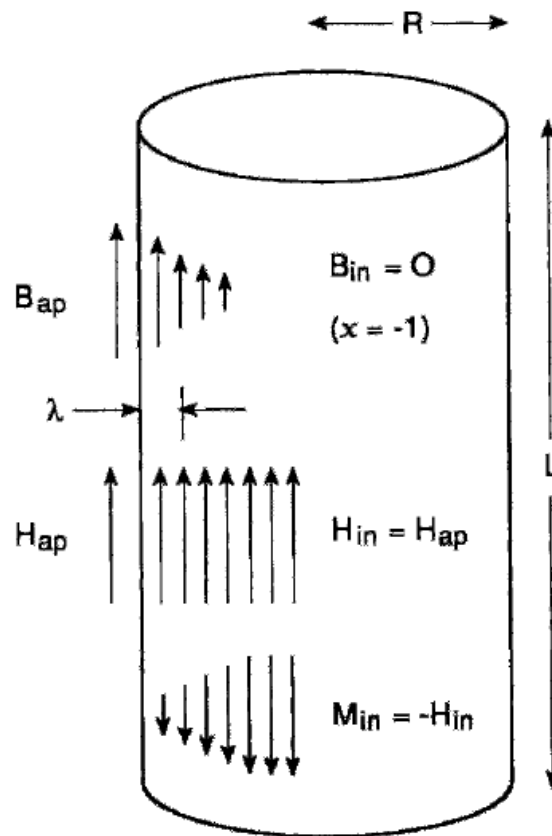


Figura 24 - Região de contorno e os campos internos de um cilindro supercondutor em um campo magnético axial externo (aplicado) B_{ap} .

Existe, entretanto, uma camada de transição de espessura λ , chamada de *profundidade de penetração*, na superfície do supercondutor onde o campo \mathbf{B} decai exponencialmente do seu valor B_{ap} fora para zero dentro da amostra de acordo com a expressão:

$$B(r) \approx B_{ap} \exp[-(R - r)/\lambda], \quad (21)$$

como mostrado na Fig. 25. Assim, o campo \mathbf{B} existe somente em uma superfície da camada do supercondutor e não em todo o volume.

Sendo que,

$$B_{in}(r) = \mu[H_{in} + M(r)] \quad (22)$$

e como $H_{in} = H_{ap}$ temos que para $M(r)$:

$$M(r) = -H_{ap} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{(R - r)}{\lambda}\right] \right\}, \quad (23)$$

Supondo que $\lambda \ll R$ (Fig. 25), esse tipo de curva exponencial aparece naturalmente nas teorias de *Ginzburg–Landau* e *London* e essas teorias proporcionam uma fórmula explícita que é chamada de *profundidade de penetração de London*, dada por:

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (24)$$

onde n_s é a densidade de elétrons, m a massa e e a carga também dos elétrons.

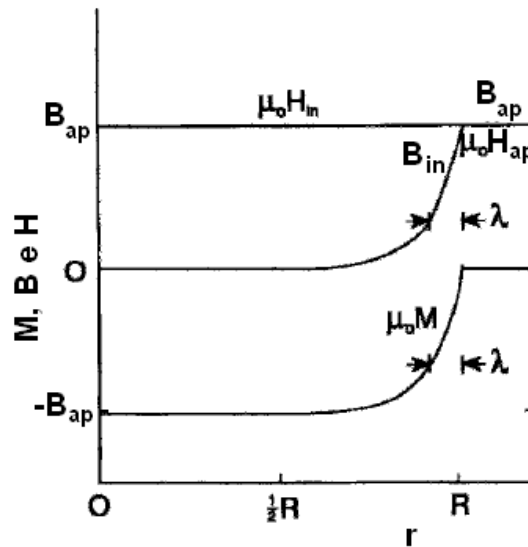


Figura 25 - Gráfico dos campos B e $\mu_0 H$ e da magnetização $\mu_0 M$ fora ($r > R$) e dentro ($r < R$) de um cilindro supercondutor de raio R em um campo axial aplicado B_{ap} .

2.12 Correntes de blindagem

Na ausência de qualquer corrente de transporte temos que nas equações de Maxwell $\mathbf{J} = 0$ (e também que $\partial \mathbf{D} / \partial t = 0$) e da Eq. (12) obtemos:

$$\nabla \times B_{in} = \mu_0 \nabla \times M \quad (25(a))$$

$$\nabla \times B_{in} = \mu_0 J_{bl} \quad (26(b))$$

onde \mathbf{J}_{bl} é chamada de *densidade de corrente de blindagem* ou *densidade de corrente de demagnetização*:

$$J_{bl} = \nabla \times M \quad (27)$$

Como \mathbf{B}_{in} tem somente componente na direção axial z , o rotacional, expresso em termos de coordenadas cilíndricas, da à seguinte densidade de corrente de blindagem fluindo em torno do cilindro na direção negativa de φ :

$$J_{bl}(r) = -\frac{1}{\mu_o} \cdot \frac{dB}{dr} \quad (28)$$

$$J_{bl}(r) = -\left(\frac{B_{ap}}{\mu_o \lambda}\right) \exp\left[-\frac{(R-r)}{\lambda}\right] \quad (29)$$

$$J_{bl}(r) = -J_o \exp\left[-\frac{(R-r)}{\lambda}\right] \quad (30)$$

onde

$$B_{ap} = \mu_o \lambda J_o, \quad (31)$$

novamente com $\lambda \ll R$, e esta corrente circular é esboçada na Fig.26 e mostrada no gráfico da Fig.27. Em outras palavras, os vetores \mathbf{B} e \mathbf{J}_{bl} não existem no volume (interno) de um supercondutor, mas somente em uma camada da superfície onde eles são perpendiculares entre si, com \mathbf{B} orientado verticalmente e \mathbf{J}_{bl} fluindo no entorno do cilindro formando círculos horizontais. Isto pode ser olhado como correntes circulares que blindam ou protegem o interior do supercondutor criando um campo \mathbf{B} negativo que cancela o campo \mathbf{B}_{ap} de modo que no interior $\mathbf{B}_{in} = 0$.

Desta maneira nota-se que um material supercondutor reage à presença de um campo externo aplicado criando correntes de blindagem que cancelam o campo \mathbf{B} no seu interior. A reação do meio pode também ser vista como a criação de uma magnetização \mathbf{M} que cancela o campo \mathbf{B} interior como explicado anteriormente. Existem dois pontos de vista do mesmo fenômeno visto que a densidade de corrente de blindagem \mathbf{J}_{bl} e a magnetização \mathbf{M} estão relacionadas pela Eq. (27).

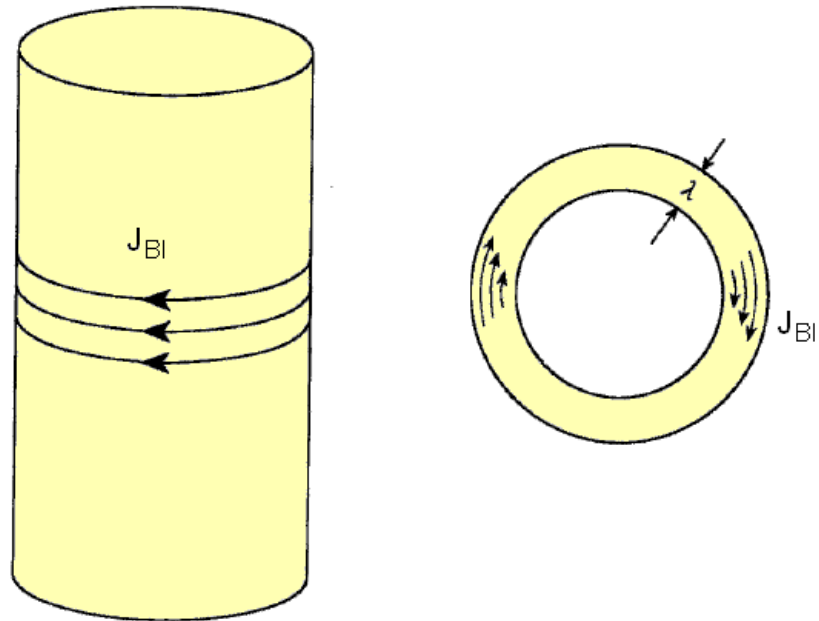


Figura 26 - Fluxo da corrente de blindagem J_{bl} em uma camada superficial de espessura λ em torno de um cilindro supercondutor sob um campo magnético aplicado axialmente B_{ap} .

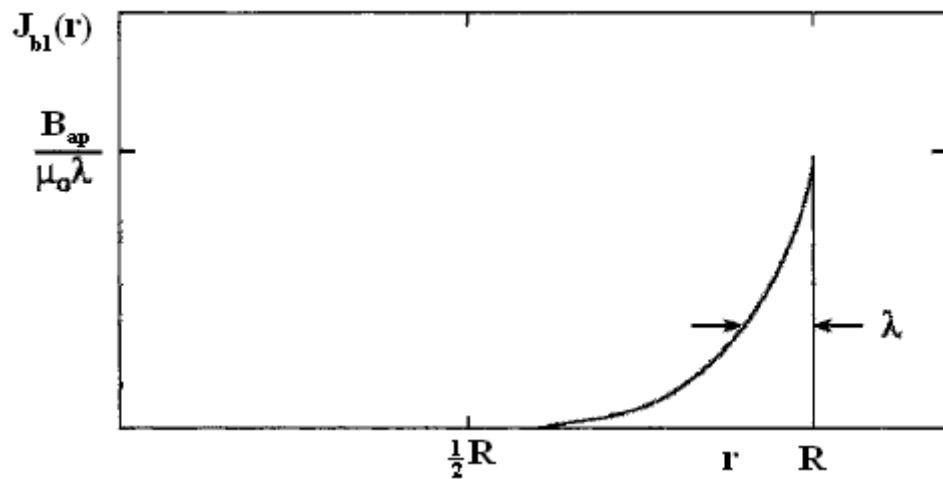


Figura 27 - Dependência da densidade de corrente de blindagem J_{bl} em uma posição dentro de um supercondutor cilíndrico de raio R em um campo axial aplicado. Na superfície J_{bl} tem um valor igual à H_{ap}/λ .

Aqui é instrutivo ver que a Eq. (31) é equivalente a equação bem conhecida para um campo magnético B_o em um solenóide com N voltas e de comprimento L , dada por:

$$B_o = \frac{\mu_o NI}{L} \quad (32)$$

Visto que cada volta leva uma corrente I , de uma total de NI . Esta corrente total também é igual à densidade de corrente J_o vezes a área λL , correspondendo a:

$$NI = \lambda L J_o \quad (33)$$

e substituindo essa expressão na Eq. (32) temos a Eq. (31). Desta forma, a corrente de blindagem circulando é equivalente ao efeito de um solenóide que cancela o campo B aplicado dentro de um supercondutor.

O campo magnético de uma esfera supercondutora mostrada na Fig. 23 pode ser considerado como a resultante das correntes de demagnetização que circulam nas camadas superficiais, como mostrado na Fig. 28, essas correntes proporcionam uma magnetização inversa que anula o campo aplicado fazendo com que $B = 0$ na interior do supercondutor como no caso do cilindro.

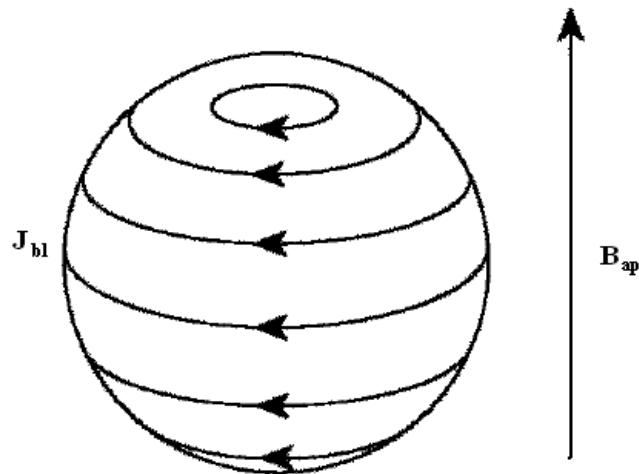


Figura 28 - Fluxo de corrente de blindagem em torno da superfície de uma esfera supercondutora em um campo magnético aplicado B_{ap} .

2.13 Correntes de transporte

Quando uma corrente é aplicada externamente a um supercondutor e flui através dele, faz com que apareça um campo magnético induzido perto dela. Uma corrente aplicada é chamada de *corrente de transporte*, a densidade de corrente de transporte constitui a assim chamada densidade de corrente livre que está relacionada com as equações não homogêneas de Maxwell Eq. (8).

Vamos supor uma fonte de corrente externa que causa uma corrente I na direção do eixo de um cilindro supercondutor de raio R , da maneira como está esboçado na Fig. 29. Sabemos, da física geral, que quando uma corrente passa por um fio é criado um campo magnético \mathbf{B} que gira em sua volta, e que este campo diminui sua intensidade com a distância r de acordo com a expressão:

$$B = \frac{\mu_0 I}{2\pi r}, r \geq R \quad (34)$$

como mostra o esboço da Fig. 30, com o seguinte valor do campo na superfície:

$$B_{sup} = \frac{\mu_0 I}{2\pi R} \quad (35)$$

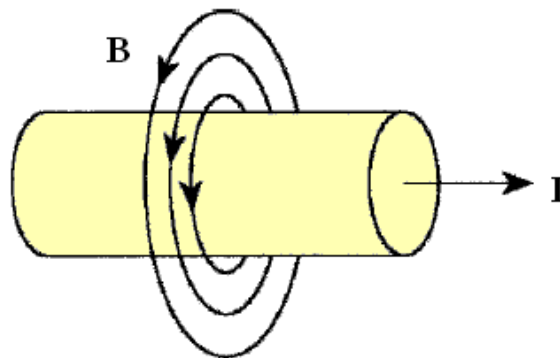


Figura 29 - Linhas de campo magnético B em torno de um fio transportando um corrente I .

Sabemos também que se a densidade de corrente for uniforme em toda seção transversal do fio, o campo B no interior será proporcional a distância do eixo, $B = B_{sup} (r/R)$, como é mostrado na Fig. 30.

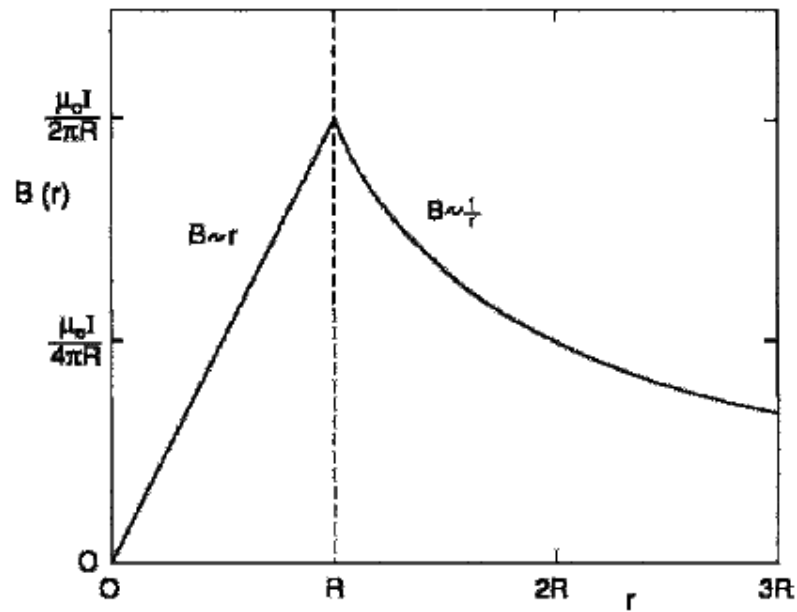


Figura 30 - Dependência interna e externa do campo magnético com a distância do centro de um fio condutor transportando uma densidade de corrente uniforme.

Como o campo magnético é excluído de dentro do fio supercondutor, a densidade de corrente não pode ser uniforme, a ao invés disso a corrente de transporte tem que fluir numa camada superficial com uma espessura λ , como é mostrado na Fig. 31, para manter o campo B igual a zero dentro do fio. Esta densidade de corrente $J(r)$ deve ter a mesma dependência exponencial na distância como o dado pela Eq. (28) para o caso da corrente de blindagem:

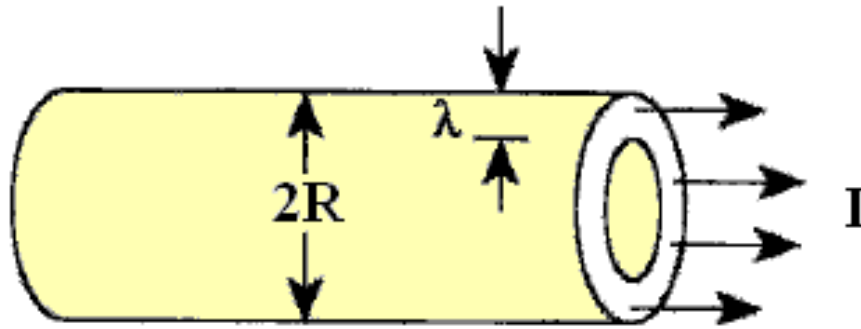


Figura 31 - Corrente de transporte fluindo em uma camada da superfície de espessura λ em um fio supercondutor do Tipo I de raio R .

$$J(r) = \left(\frac{B_{sup}}{\mu_0 \lambda} \right) \exp \left[-\frac{(R-r)}{\lambda} \right] \quad (36)$$

$$J(r) = \frac{I}{2\pi r \lambda} \exp \left[-\frac{(R-r)}{\lambda} \right] \quad (37)$$

A Fig. 32 mostra como a densidade de corrente muda sua distribuição na junção entre o fio normal e o fio supercondutor. A corrente total I é a integral da densidade de corrente $J(r)$ expressa pela Eq. (37) sobre a seção transversal do fio supercondutor, que vale:

$$I = 2\pi r \lambda J \quad (38)$$

onde $J = J(r)$ é o valor máximo de $J(r)$, o qual é atingido na superfície, e a quantidade $2\pi R \lambda$ é a área da seção transversal da camada na superfície de largura λ . Substituindo a expressão para I da Eq. (38) na Eq. (35) temos:

$$B_{sup} = \mu_0 \lambda J \quad (39)$$

que é o mesmo que a Eq. (31) para a corrente de blindagem.

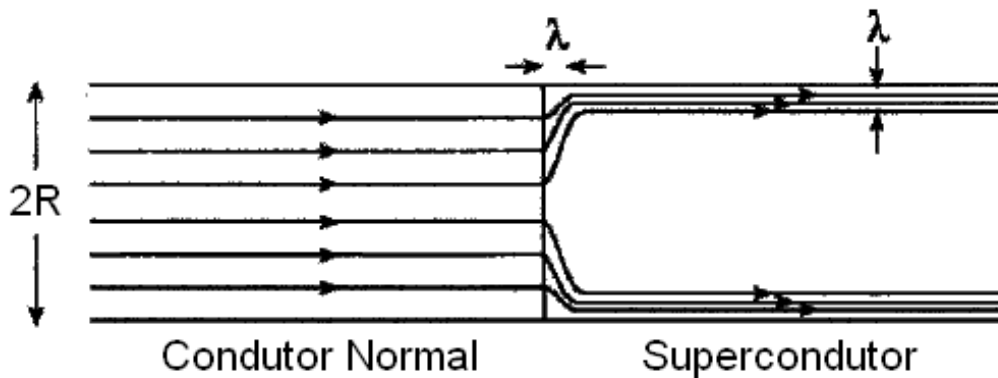


Figura 32 - Fluxo de corrente através de um fio que está no estado normal e depois passa para um fio supercondutor do Tipo I à direita. A profundidade de penetração λ também é criada na interface.

Comparando as equações (29) e (36) obtemos o campo magnético dentro do fio supercondutor:

$$B(r) = B_{sup} \exp\left[-\frac{(R-r)}{\lambda}\right] \text{ para } r \leq R \quad (40)$$

como é esboçado na Fig. 33 fora do fio o campo magnético exibe o mesmo declínio com a distância, em ambos os casos, normal e supercondutor, como pode ser visto comparando as figuras 30 e 33.

Não há realmente uma diferença fundamental entre a corrente de magnetização e a corrente de transporte, exceto que no caso presente do fio suas direções são ortogonais uma a outra. Quando a corrente é aplicada dentro do supercondutor ela é chamada de *corrente de transporte*, e induz um campo magnético. Quando o supercondutor é colocado em um campo magnético externo, a corrente induzida por este campo é chamada de *corrente de demagnetização* ou *corrente de blindagem*. A relação corrente – campo é a mesma em ambos os casos, isto é por que as equações (21) e (40) são as mesmas.

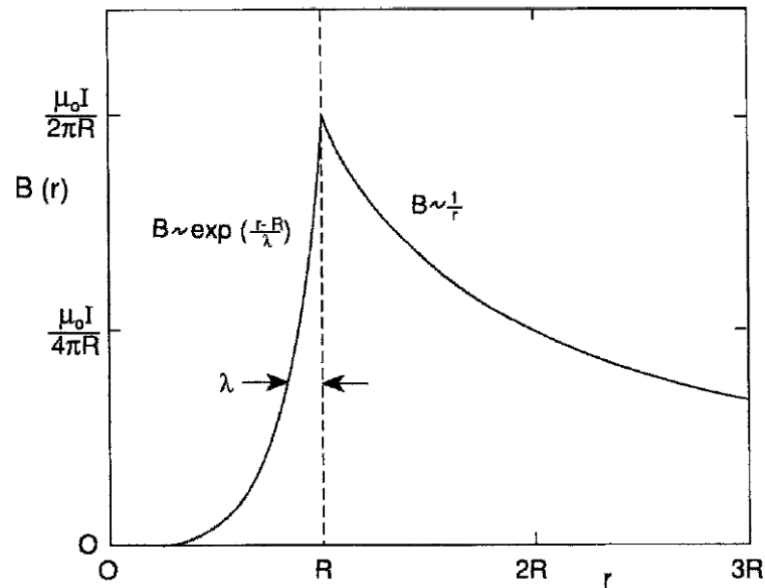


Figura 33 - Dependência interna ($r < R$) e externa ($r > R$) de um campo magnético com a distância desde o centro de um fio supercondutor transportando uma corrente que é confinada na camada da superfície. Esta figura pode ser comparada com a Fig. 30.

2.14 Campo crítico e corrente crítica

A aplicação de um campo magnético suficientemente forte em um supercondutor causa no mesmo uma resistência e faz com que o material retorne ao seu estado normal, e cada material supercondutor tem um campo magnético crítico B_C acima do qual retorna para o estado normal. Existe também uma densidade de corrente de transporte crítica J_C que induz este campo crítico na superfície e leva o supercondutor ao seu estado normal. Comparando as equações (31) e (39) respectivamente temos para ambos os casos, demagnetização e transporte que:

$$B_c(T) = \mu_0 \lambda(T) J_c(T), \quad (41)$$

onde as três quantidades são dependentes da temperatura T . Qualquer campo aplicado ou uma corrente aplicada pode destruir a supercondutividade se os valores dessa corrente e desse campo forem excedidos de um valor crítico. Em zero absoluto temos:

$$B_c(0) = \mu_o \lambda(0) J_c(0), \quad (42)$$

e isso é frequentemente escrito como:

$$B_c = \mu_o \lambda J_c, \quad (43)$$

onde $T = 0$ está subentendido.

Um fio supercondutor particular de raio R tem uma corrente máxima I_c , a qual, pela Eq. (38), tem um valor:

$$I_c = 2\pi R \lambda J_c. \quad (44)$$

Usando a Eq. (43), o valor da corrente crítica pode ser escrita como:

$$I_c = \frac{2\pi R B_c}{\mu_o}. \quad (45a)$$

$$I_c = 5 \times 10^6 R H_c \quad (45b)$$

A transformação de um fio supercondutor para o seu estado normal acontece quando a corrente que passa no seu interior excede o valor crítico e isso é chamado de regra de *Silsbee*.

Nos supercondutores do *Tipo I* com uma espessura muito maior do que a profundidade de penetração λ os campos magnéticos internos, correntes de blindagem, e correntes de transporte são capazes de existir somente na camada da superfície de espessura λ . A corrente média levada por um fio supercondutor não é muito maior do que deveria ser por um fio de corrente zero. Para obter altas médias de densidades de supercorrentes o fio deve ter um diâmetro menor do que a profundidade de penetração, que é tipicamente em torno de 50 nm para os supercondutores do *Tipo I*. A fabricação de tais fios não é prática e os supercondutores do *Tipo II* são usados para essas aplicações.

2.15 Dependência da temperatura

Quando um supercondutor ainda está no estado normal, acima da temperatura de transição, não existe um campo crítico ($B_C = 0$) e existe uma penetração total do campo magnético ($\lambda = \infty$). Quando um material supercondutor é resfriado abaixo da temperatura crítica T_C o campo crítico B_C é gradualmente aumentado até o valor máximo $B_C(0)$ em zero absoluto ($T=0$), enquanto que a profundidade de penetração vai diminuindo desde infinito até um valor mínimo $\lambda(0)$ no zero absoluto. A dependência explícita com a temperatura de $B_C(T)$ e $\lambda(T)$ são dadas pela teoria de Ginzburg – Landau onde $\lambda(0) = \lambda_L$ é dado, como na Eq. (24), pela equação:

$$\lambda(0) = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2}, \quad (46)$$

o qual pressupõe que todos os elétrons de condução são superelétrons em $T = 0$. A densidade de corrente crítica pode ser escrita como a razão:

$$J_C = \frac{B_C(T)}{\mu_0 \lambda(T)} \quad (47)$$

dada pela Eq. (41) a fim de obter a dependência da temperatura. Estas dependências com a temperatura possuem as seguintes formas:

$$B_C = B_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right], \quad (48)$$

$$\lambda = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-1/2}, \quad (49)$$

$$J_C = J_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right] \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{1/2}, \quad (50)$$

e são esboçadas nas figuras 34, 35 e 36 na página seguinte:

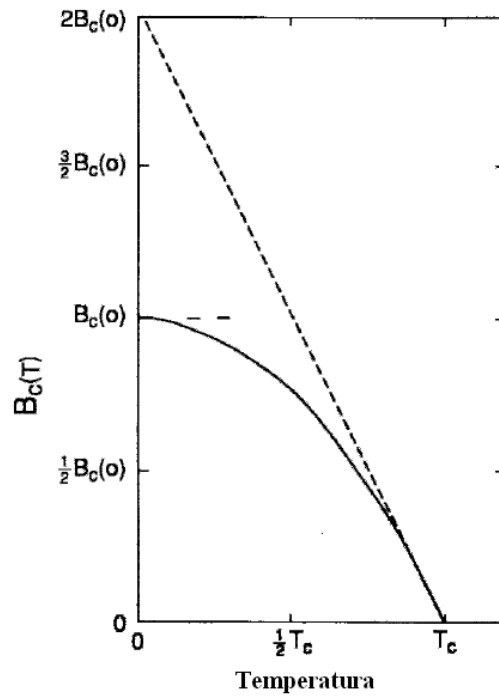


Figura 34 - Dependência com a temperatura do campo crítico $B_c(T)$ correspondendo ao comportamento expressado pela Eq. (48). O comportamento assintótico próximo de $T = 0$ e $T = T_c$ está indicado pela linha pontilhada.

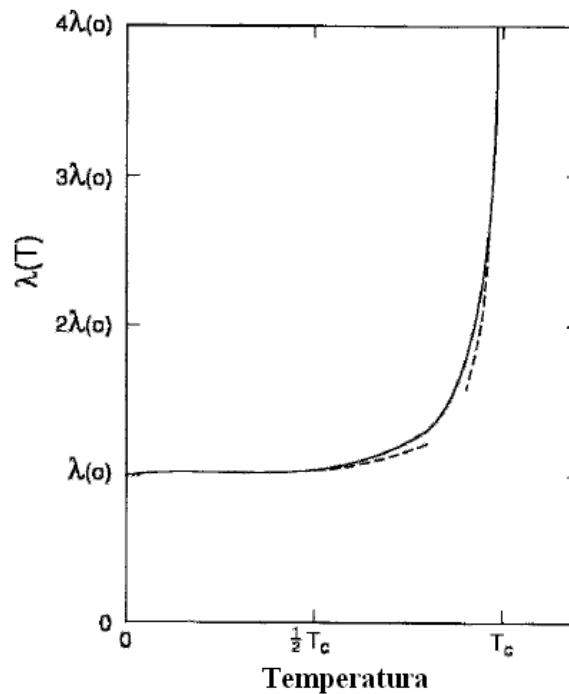


Figura 35 - Dependência com a temperatura da profundidade de penetração $\lambda(T)$ correspondendo a Eq. (49). O comportamento assintótico próximo de $T = 0$ e $T = T_c$ está indicado pela linha pontilhada.

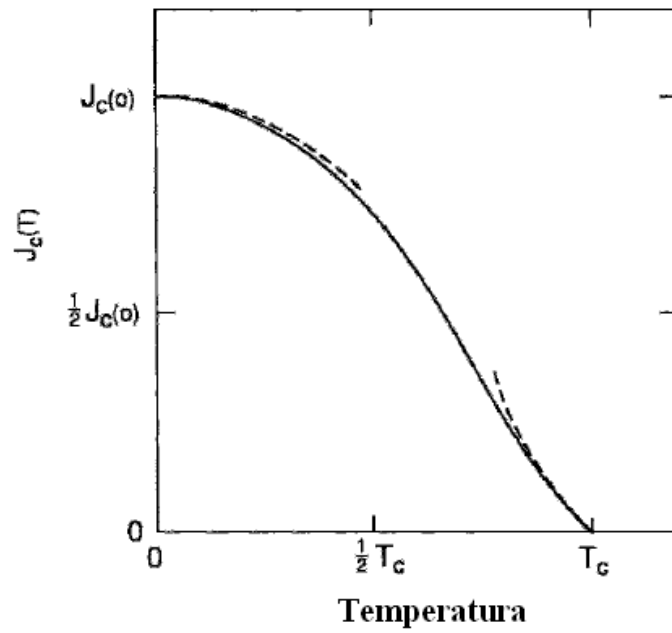


Figura 36 - Dependência com a temperatura da densidade de corrente $J_C(T)$ de acordo com a Eq. (50). O comportamento assintótico próximo de $T = 0$ e $T = T_C$ está indicado pela linha pontilhada.

Nas figuras 34, 35 e 36 também são mostradas linhas tracejadas que representam os comportamentos assintóticos próximos as temperaturas de transição dados por:

$$B_C \approx 2B_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right) \right], \quad (51)$$

$$\lambda \approx \frac{1}{2} \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right) \right]^{-1/2}, \quad (52)$$

$$J_C \approx 4J_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right) \right]^{3/2}, \quad (53)$$

2.16 Superfície crítica

O comportamento crítico de um supercondutor pode ser descrito em termos de uma superfície crítica tridimensional de um espaço formado pelo campo crítico aplicado B_{ap} , pela corrente aplicada J e a temperatura T , e isto é mostrado na Fig. 37.

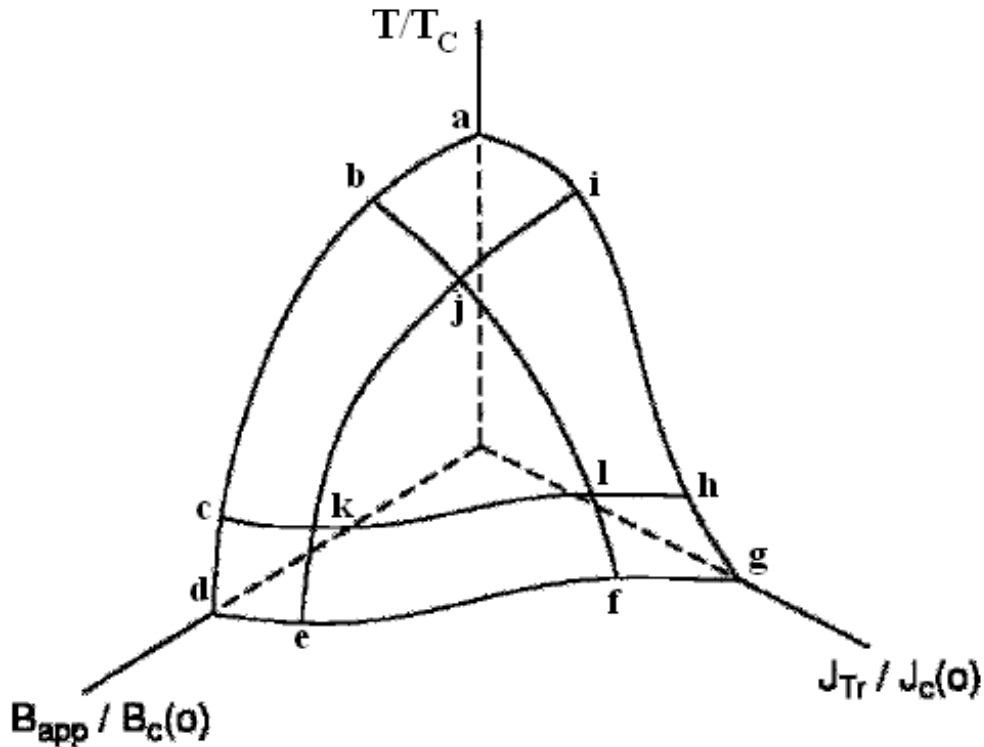


Figura 37 - Superfície crítica de um supercondutor. Os valores do campo aplicado B_{ap} , corrente de transporte J_{tr} e temperatura correspondem aos valores abaixo da superfície crítica, os quais estão na região supercondutora, e os pontos acima da superfície estão na região do estado normal.

A superfície é limitada na esquerda pela curva $B_C(T)$ e por T , curva $(d-c-b-a)$ esboçada para $J = 0$, esta curva também aparece nas figuras 34 e 35, mostradas na seção anterior.

A superfície também é limitada na direita pela curva $J_C(T)$ e por T , curva $(g-h-i-a)$ esboçada para $B_{ap} = 0$, como também aparece nas figuras 36 e 40. A Fig. 38 mostra uma visão da superfície olhando para o plano formado por $B_C(T)$ por T com $J = 0$, e as figuras 39 e 40 mostram uma visão de seus respectivos planos $J_C(T)$ por T com $B_{ap} = 0$ e o plano $J_C(T)$ por $B_C(T)$ com $T = 0$.

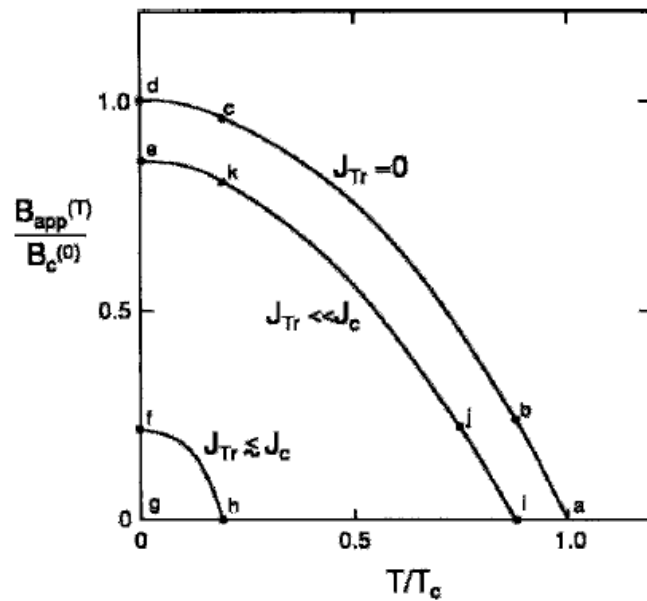


Figura 38 Projeção da curva de corrente constante da superfície crítica da Fig. 37 no plano $B_{ap} - T$. As curvas foram construídas usando $J_{tr} = 0$, $J_{tr} \ll J_c$ e $J_{tr} \approx J_c$.

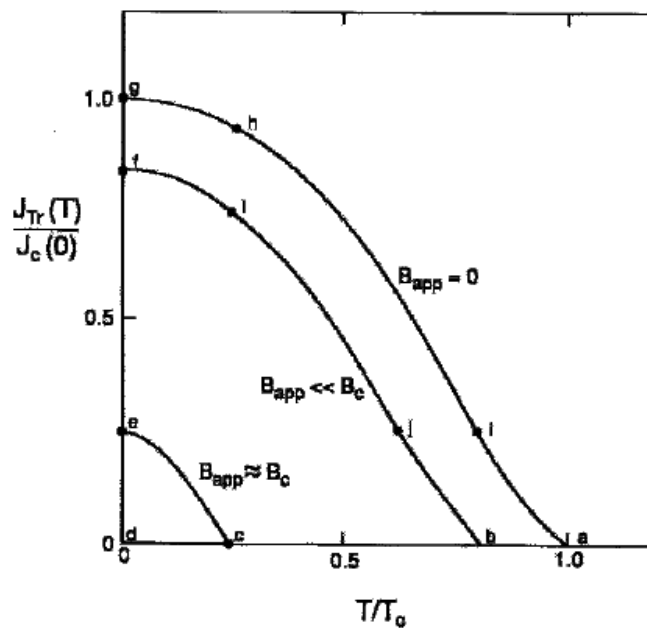


Figura 39 - Projeção do campo aplicado constante da superfície crítica da Fig. 37 no plano $J_{tr} - T$. As projeções são mostradas para $B_{ap} = 0$, $B_{ap} \ll B_c$ e $B_{ap} \approx B_c$.

As coordenadas x e y da Fig. 37 são respectivamente, o campo magnético aplicado B_{ap} e a corrente de transporte J . O que a superfície crítica significa é que numa temperatura T particular existe um campo crítico característico $B_c(T)$ que leva um supercondutor ao estado normal se aplicado na ausência da corrente de transporte. E similarmemente existe uma densidade de corrente crítica $J_c(T)$ que leva um supercondutor ao seu

estado normal (Tipo I apenas) aplicada a ele em um campo igual a zero. Na presença de um campo aplicado uma pequena corrente de transporte leva um supercondutor ao seu estado normal, e se a corrente de transporte já está presente, atravessando o supercondutor, um pequeno campo magnético aplicado leva o mesmo ao estado normal.

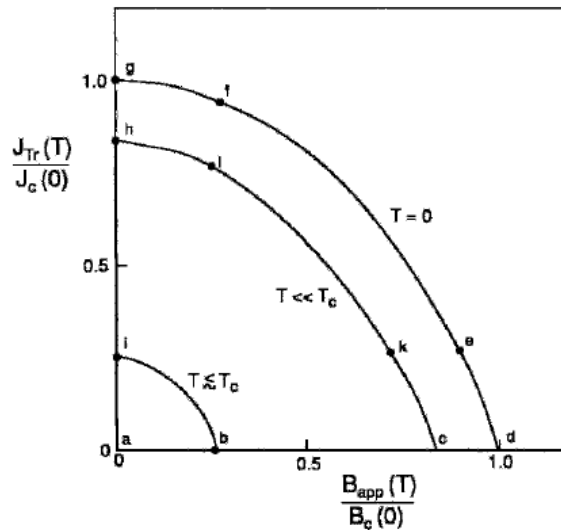


Figura 40 - Projeção das curvas de temperatura constante da superfície crítica da Fig. 37 no plano $J_{tr} - B_{ap}$. As projeções isotermas são mostradas para $T = 0$, $T \ll T_c$ e $T \approx T_c$.

2.17 Estrutura dos cristais supercondutores de alta temperatura crítica.

Os supercondutores de alta temperatura crítica são variações de um tipo de cristal conhecido como *Perovskita* [34]. As perovskitas são minerais cuja fórmula química é do tipo ABO_3 , onde A e B são cátions de diferentes tamanhos (Fig 41) como, por exemplo, $LaMnO_3$. A estrutura aproximada é cúbica de face centrada, porém, a diferença entre os cátions A e B pode distorcer esta estrutura, inclinando-a. Os *HTS* podem ter várias estruturas cristalinas, incluindo a estrutura cúbica simples. Entretanto, os novos supercondutores não possuem a fórmula simples do tipo ABO_3 , ao invés disso eles possuem mais do que um tipo de átomo A . Para melhorar a compreensão dessas estruturas o que se faz é analisar os cristais, ou pelo menos as imagens deles.

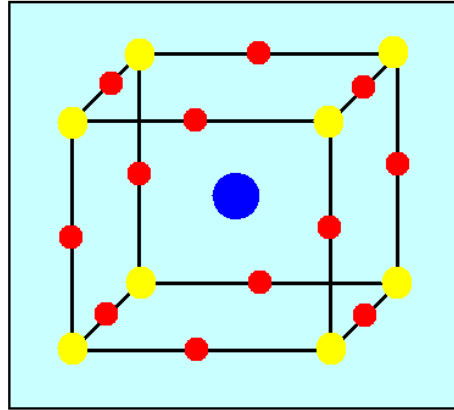


Figura 41 - Estrutura da Perovskita. As esferas vermelhas são de átomos de Oxigênio, as amarelas são cátions menores e as azuis são cátions maiores.

2.18 A estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Como já foi dito anteriormente, o primeiro supercondutor encontrado com $T_C > 77 \text{ K}$, e subsequente o mais estudado dos HTS, é o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ou simplesmente Y-123 ou YBCO. Sua estrutura aparece na Fig. 42. Ela está relacionada com uma estrutura perovskita da seguinte maneira: triplicando a célula unitária de estrutura perovskita (ABO_3) e substituindo um átomo de Ítrio para cada três átomos de Bário (entre eles) resulta na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ($\text{ABX}_3 = \text{A}_3\text{B}_3\text{X}_9 \sim (\text{YBa}_2)(\text{Cu}_3)(\text{O}_7\text{X}_2)$). Entretanto, pouco mais de duas vacâncias de Oxigênio são exigidas para se ter um material supercondutor. A fórmula pode ser então pensada como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-2-x}$. A sua célula unitária é ortorrômbica como três cubos empilhados.

Uma característica essencial dessa célula unitária é a presença de duas camadas ou planos de CuO_2 . Outros supercondutores de alta temperatura crítica, como por exemplo, os compostos de Bismuto e Tálho, também formam cristais que são parecidos com a base da estrutura perovskita, novamente caracterizado por camadas de CuO_2 . Existe um comum entendimento [35], porém não se sabe ao certo, que a supercondutividade tem origem nos planos de CuO_2 . Uma característica particularmente perceptível na Fig. 42 é que os dois planos de óxido de Cobre estão separados por um único átomo de Ítrio e o plano do Ítrio não contém átomos de Oxigênio. Basicamente, isto acontece pelo fato de que o Ítrio tem valência +3 em contraste com Bário que tem valência +2 e por causa do balanceamento de carga, 8 átomos de Oxigênio, que possuem valência -2, ficam localizados nas camadas acima e abaixo

do átomo de Ítrio, já a valência do Cu é +2. Como não tem nenhum átomo de Oxigênio na camada do Ítrio a fórmula fica $YBa_2Cu_3O_7$ ao invés de $YBa_2Cu_3O_9$.

O papel do Ítrio é muito menor: é simplesmente manter separadas as duas camadas de CuO. Quando o Ítrio é substituído por elementos das terras raras (RE) não existe uma mudança apreciável nas propriedades supercondutoras. Desta forma, o Ítrio serve somente como um espaçador entre as camadas de CuO_2 .

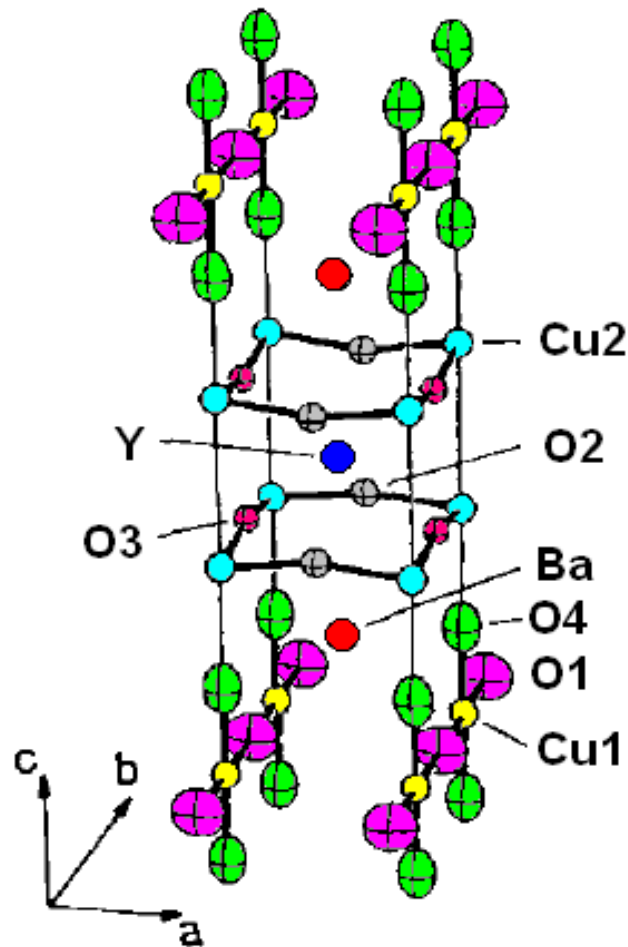


Figura 42– A estrutura do YBCO. No centro o átomo de Y e os átomos de Cu nos quatro cantos. Quatro átomos de O desempenham diferentes papéis na célula unitária, dependendo de suas posições, e também, existem dois papéis diferentes desempenhados pelos átomos de Cu. As distinções O1, O2, O3, O4 e Cu1 e Cu2 identifica cada tipo de átomo.

Fora desse sanduíche (mas dentro da célula unitária) está o plano de BaO. Da Fig. 42 vemos um átomo de Bário contornado por quatro átomos de Oxigênio ao longo das bordas da célula unitária. Finalmente, no topo (ou na parte de baixo) de cada célula unitária está a região do óxido de Cobre que estão faltando átomos de Oxigênio. Uma vez que este não

se qualifica mais como um plano de CuO_2 , isto é conhecido como cadeias de óxido de Cobre. A Fig. 42 mostra um único átomo de Y e dois átomos de Ba e também os planos de óxido de Cobre próximos ao meio que contribuem cada um com um átomo de Cobre na rede (seus quatro átomos de Cobre são compartilhados com quatro células unitárias), e as cadeias do topo e da parte de baixo contribuem cada uma com $\frac{1}{2}$ átomo de Cobre (quatro átomos de Cobre são compartilhados com oito células unitárias). Portanto o nome “Y-123”.

A nomenclatura adicional O1, O2, O3 e O4, foi introduzida na Fig. 42 para ajudar a distinguir os diferentes papéis desempenhados pelos quatro átomos de Oxigênio, os oxigênios do tipo O1 ocorrem nas cadeias de óxido de Cobre, os do tipo O2 se situam nos planos de CuO_2 , e semelhantemente os do tipo O3 ocorrem nos planos de CuO_2 , mas eles estão alinhados com os do tipo O1 nas cadeias acima e abaixo, e os oxigênios do tipo O4 estão associados com os átomos de Bário. Da mesma forma existe a distinção entre as cadeias com Cu1 e nos planos com Cu2.

A falta dos átomos de Oxigênio é muito importante no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O subscrito δ na fórmula indica que a fração do que é convencionalmente esperado de Oxigênio está faltando, o máximo de T_C está perto de 93 K quando $\delta = 0,15$ e quando $\delta = 0,50$, a supercondutividade é suprimida. Normalmente, o átomo de Oxigênio toma dois elétrons de outro átomo da rede, então, se ele estiver faltando, mais dois elétrons estão livres para irem para qualquer outro lugar da rede cristalina. Esta é a forma como as vacâncias afetam o equilíbrio de carga dentro de um cristal [35].

A Fig. 42 descreve o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $\delta = 0$. Note que os átomos de Oxigênio estão faltando ao longo da direção do eixo a no topo e na parte de baixo da célula unitária, se estes átomos de Oxigênio não estivessem faltando a fórmula seria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. A falta de Oxigênio resulta em um parâmetro de rede com $a \neq b$, e a célula unitária é então ortorrômbica. Quando δ aumenta a partir de zero, vacâncias de oxigênios aparecem nas cadeias. Em $\delta = 0,50$, existe igual probabilidade para as vacâncias ocorrerem nas direções de a ou b levando a célula unitária para uma simetria quadrada. Quando isso acontece, os parâmetros de rede ficam $a = b$, e o cristal é então tetragonal.

A Tabela 2 amostra as dimensões da célula unitária e a profundidade de penetração do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Característica	(metros)
Espaçamento Interatômico	-2×10^{-10}
Dimensões da Célula Unitária	$a = 3,8 \times 10^{-10}$ $b = 3,9 \times 10^{-10}$ $c = 12 \times 10^{-10}$
Profundidade de Penetração λ_C	9×10^{-8}

Tabela 2– Algumas dimensões do YBCO.

As perovskitas simples de óxido de Cobre são isolantes, não metais. E somente quando estruturas cristalinas mais complexas são criadas e fazendo as substituições de certos átomos na célula unitária é que esses materiais se comportam como metais e, portanto como possíveis supercondutores. A principal característica de qualquer supercondutor é um *gap* de energia exatamente no nível de Fermi. A temperatura de transição depende fortemente da densidade de elétrons no Nível de Fermi. Por sua vez, esse parâmetro é afetado dopando a cerâmica na sua fase inicial com outros átomos de diferentes valências para fornecer elétrons extras ou também alguns buracos, os quais então ficam acessíveis para participarem do mecanismo da supercondutividade.

Existem muitos diferentes tipos possíveis de defeitos em um cristal, incluindo vacâncias, distorções nos comprimentos normais da rede, mudanças nas direções dos eixos do cristal, etc. Para os *HTS*, existe uma peculiar importância associada com as irregularidades dos conteúdos de Oxigênio em certos sítios dentro da estrutura do cristal.

Nos *HTS*, como por exemplo, o YBCO, a supercorrente flui em um “sanduíche” formado por dois planos de CuO_2 , que são separados por um único átomo de Ítrio. Esses planos são designados como camadas de condução e os átomos de Oxigênio nessas camadas são deixados intactos. O que se assume é que se os planos são perturbados a supercondutividade é destruída [35]. De outra maneira o restante da célula unitária serve como reservatório de carga, e a principal função de um defeito (ou a substituição de átomos) em qualquer *HTS* é alterar o fornecimento de elétrons em outro plano já completo. Isso significa que a discrepância em qualquer parte da célula unitária pode causar mudança no estado eletrônico do material. Em todos os *HTS* os planos de CuO_2 determinam o tamanho da célula unitária.

Os compostos que contém mercúrio mostram que uma superfície perfeitamente plana dos planos de CuO_2 produzem altos valores de T_C . No YBCO, os planos de CuO_2 são distorcidos a partir da geometria plana ficando desta maneira com planos ondulados, como é

mostrado na Fig. 42, isto é devido a diferente atração coulombiana dos átomos de Y e Ba adjacentes que se situam nos dois lados do plano de CuO_2 . A supercondutividade em todos os *HTS* depende delicadamente dos detalhes da estrutura das camadas, e que, por sua vez, depende das distorções produzidas por defeitos ou por vários átomos dopantes.

3 O Pr no composto $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

A descoberta dos *HTS* em 1986 provocou uma cascata de investigação experimental e teórica relativa ao mecanismo deste fenômeno, porém ainda não existe nenhuma resposta clara à origem dos *HTS* e sua alta T_c . Uma abordagem razoável para enfrentar essa lacuna é substituir diferentes elementos nos compostos dos *HTS*.

Logo após a descoberta do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com T_c em torno de 93K [11], um grande interesse foi mostrado por substituir átomos de elementos diferentes em sítios diferentes do composto Y-123.

A substituição parcial ou total do Y por Pr no composto Y-123 ou, em geral, em *RE-123* é objeto de uma quantidade enorme de investigação e controvérsia.

O Praseodímio, elemento das terras raras, é conhecido por ter um comportamento com uma singularidade na família dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica. Quando esses cupratos de alta temperatura crítica são dopados com Praseodímio a temperatura crítica aparentemente diminui, ocorrendo uma transição metal-isolante. A origem deste comportamento, sendo de interesse fundamental, pode fornecer como ocorre o mecanismo da supercondutividade em altas temperaturas, uma vez que qualquer teoria razoável para este mecanismo deveria explicar o comportamento do sistema com Pr.

Geralmente a substituição do Y por elementos das terras raras não tem efeitos significativos nas propriedades supercondutoras. A substituição parcial do Y por Pr é uma das que apresentam efeitos ainda não entendidos para a família das *RE-123*. Nesta família, a substituição do Praseodímio nos sítios dos elementos *RE* em amostras preparadas pelos métodos usuais destrói a supercondutividade a partir de um valor crítico ($x \sim 0,5$) [36], [37], onde x está representando a concentração do elemento Y no composto $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Porém, a supercondutividade no composto *Pr123* ($Pr_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$) tem sido relatada na última década por alguns autores [38], existindo na literatura uma grande controvérsia a respeito. Segundo alguns autores o composto *Pr123* é intrinsecamente não supercondutor [39], [40], enquanto que para outros o método de preparação influenciaria significativamente na formação da fase supercondutora [38].

O modelo de supercondutores amplamente aceito dos planos de Cobre-Oxigênio, como discutido anteriormente, pode ser baseado em premissas erradas uma vez que, como salientado por *Blackstead* e outros [41], [42], os planos não poderiam fornecer portadores supercondutores no *Pr123*. Se isso é verdade, uma relativa importância das cadeias de *CuO* iria surgir juntamente com uma investigação exaustiva, com base nessa abordagem alternativa. Apesar das teorias atuais dedicadas a explicar a ausência de supercondutividade no *Pr123*, em 1995, *Blackstead* entre outros, verificaram supercondutividade no *Pr123* em pó e filmes finos crescidos por deposição de laser pulsado, assinalando que o *Pr123* deve ser supercondutor nas vizinhanças das cadeias de *CuO*. Por outro lado, em 1997 *Zou et al* [43] e *Araujo-Moreira et al* [44] e [45] detectaram supercondutividade em monocristais de *Pr123* cultivados por resfriamento lento. Apesar destes resultados, e provavelmente pelo fato de não terem sido repetidos por outros grupos, a comunidade científica ainda é avessa sobre a supercondutividade no sistema *Pr123*. De fato, a maioria dos artigos publicados recentemente sobre este tema, trata as amostras policristalinas de *Pr123* como não supercondutoras.

Uma explicação para a falta de supercondutividade no composto *Pr123* poderia fornecer uma visão sobre a origem da supercondutividade nos *HTS*. A supressão da supercondutividade no *Pr123* pode também ajudar-nos a entender a interação entre magnetismo e supercondutividade.

Existem várias alternativas teóricas para explicar o fato do PBCO ($PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) não superconduzir. Uma possível explicação, conhecida como *Hole Filling Model*, considera o PBCO como sendo um isolante intrínseco. Esse modelo leva em conta o fato da valência do Pr ser significativamente maior que 3+, em contraste com outras terras raras trivalentes, sendo que esse excesso de elétrons removidos do Pr preenchem as vacâncias eletrônicas nos planos de *CuO*, destruindo a supercondutividade [46]. Este modelo também prevê que o Pr na rede cristalográfica não só reduz o número de vacâncias como também aumenta a quantidade de Oxigênio, preenchendo então o sitio cristalográfico O4, usualmente vazio, causando distorções na rede cristalina. Esta alternativa, contudo, não tem se mostrado promissora, uma vez que existem resultados, tanto teóricos [47] quanto experimentais [48] que indicam que o estado de valência é mais próximo ao Pr^{3+} .

Outra explicação, conhecida como *Magnetic Pair Breaking Model* [49], assume que interações magnéticas causadas pela presença do Pr agem rompendo as ligações dos superelétrons provocando a supressão da supercondutividade no composto [50]. Este modelo é também questionado uma vez que outros compostos com terras raras magnéticas, tais como $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ exibem supercondutividade.

Outra teoria, talvez a mais discutida delas, considera o composto como sendo um não-supercondutor intrínseco, explicando a ausência de supercondutividade através do aprisionamento das vacâncias pela hibridização dos orbitais Pr 4f e O2p_π [51]. Embora alguns autores reivindiquem a observação direta desta hibridização [52], outros tentam mostrar que, embora existente, essa não é a causa para a ausência de supercondutividade no sistema PBCO [53].

Por fim, existem outros autores, dentre os quais este trabalho se inclui, que consideram o PBCO um supercondutor, e que esta falha ao superconduzir, em razão dos defeitos na estrutura causados pela síntese, principalmente quando o Pr se aloca no sítio cristalográfico do Ba. Resultados preliminares do nosso grupo de pesquisas nos levam a concluir que a rota utilizada para a obtenção das amostras do composto $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (método de Pechini e com uso da atmosfera de argônio), permite obter amostras supercondutoras com T_C maiores às encontradas usando atmosfera de Oxigênio.

A priori, a estrutura do $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é a mesma do YBCO, mas no lugar do Ítrio se encontra o Praseodímio. O que se encontra na literatura é que a fase do composto mostrada na Fig. 43 é termodinamicamente instável [54]. Como consequência dessa instabilidade, existe uma tendência do Pr em migrar para os sítios cristalográficos do Ba e o aparecimento de fases secundárias estáveis de BaCuO₂, PrBaO₄ e Pr₆O₁₁ [55]. Esta instabilidade justificaria a falha do sistema PBCO em superconduzir a exemplo dos outros compostos da família RE - Ba₂Cu₃O_{7-δ}. As questões relativas à estrutura cristalina, às instabilidades termodinâmicas do sistema e ao problema do Pr no sítio do Ba tem se mostrado de fundamental importância no esclarecimento da ausência de supercondutividade do PBCO, bem como de todas as teorias atuais de supercondutividade de alta temperatura.

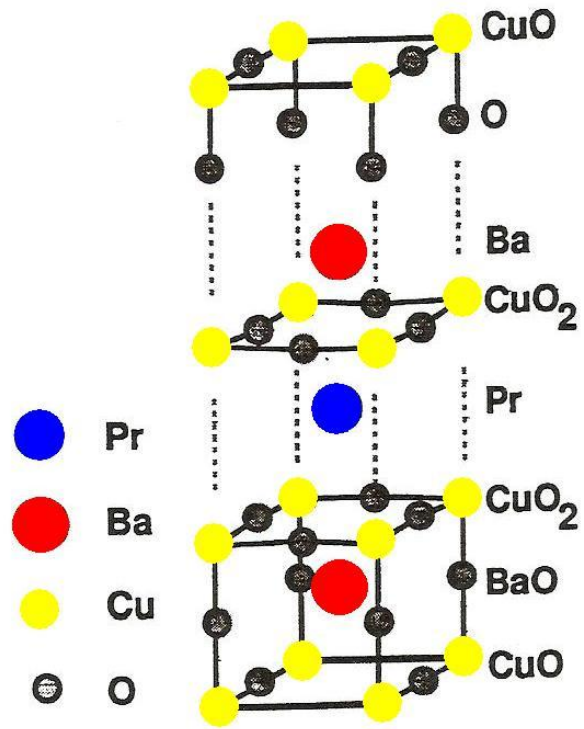


Figura 43 – Estrutura cristalográfica do composto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$.

4 A proposta da pesquisa

Através da experiência adquirida pelo grupo de pesquisa do qual fazemos parte (Grupo de Materiais e Dispositivos / GMD, DF-UFSCar), e onde este projeto de pesquisa foi desenvolvido, continuamos os trabalhos iniciados pelos alunos de doutorado Cecilia Stari (Bolsista CAPES Internacional) e Alexandre Lanfredi (Bolsista FAPESP). Esses dois alunos desenvolveram estudos em policristais da família YPr-123, e em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) obtidos pelo método de Sol-Gel crescidos em cadinhos de SnO_2 , respectivamente. Nenhum deles trabalhou com a obtenção e caracterização de amostras monocristalinas do sistema YPr-123, com especial ênfase nas amostras ricas em Pr, e naquela pura, ou seja, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Pr-123). Estudar a obtenção e caracterizar amostras monocristalinas de Pr-123 supercondutor é o objetivo principal do nosso Projeto de Mestrado.

Com a experiência já obtida pelo GMD tentou-se confeccionar monocristais maiores (estendendo o procedimento para cristais de Pr-123 além do Y-123) modificando as rampas de crescimento dos mesmos. No trabalho do Dr. Lanfredi, relativo à obtenção de monocristais de Y-123, os mesmos apresentaram tamanhos muito pequenos dificultando algumas caracterizações como, por exemplo, medidas de resistividade elétrica.

Assim, com base no descrito anteriormente o principal objetivo deste trabalho de mestrado foi determinar a melhor rota de preparação e caracterizar monocristais do tipo YPr-123 (ou seja, de composições $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) para diferentes concentrações de Praseodímio, com $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$ e 1.

Existe uma controvérsia muito grande na teoria para os *HTS*, já que ainda não se conhece seu mecanismo de supercondutividade. Alguns modelos apontam que esse mecanismo se dá através dos planos de CuO e outros apontam que a supercondutividade se dá através das cadeias de CuO da célula unitária (Fig. 43). Similarmente aos trabalhos que nos precederam no grupo, neste projeto está proposto o estudo desse tipo de comportamento através de amostras preparadas seguindo o método de Sol-Gel associado com um tratamento térmico realizado em atmosfera de Argônio inerte de alta pureza, ao invés do ambiente padrão de Oxigênio altamente utilizado. Foram realizadas as dopagens dos cristais com os elementos Fe, Ni, Ga e Zn, pois sabe-se da literatura que os cátions trivalentes Fe e Ga substituem preferencialmente os sítios Cu1 da cadeia CuO, enquanto que os divalentes Ni e Zn substituem preferencialmente os sítios de Cu2 dos planos de CuO. E através da dopagem com

esses elementos (Fe, Ga, Ni e Zn) foi pesquisado como o mecanismo da supercondutividade está relacionado com as cadeias e os planos.

Como um roteiro deste trabalho foram confeccionados cristais de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para os diferentes valores de x (0, 0,25, 0,50, 0,75 e 1). Depois que foram obtidos cristais com essas diferentes concentrações foi iniciada a etapa de dopagem com os elementos Zn, Ni, Fe e Ga e conseqüentemente realizadas as caracterizações necessárias para determinar as influências dessas dopagens na supercondutividade.

Certamente, este trabalho de mestrado apenas permitirá nos iniciar na física do Pr- 123. Através dele pretendemos adquirir uma base sólida para realizar o doutorado mais profundamente nesta mesma área.

4.1 A série de amostras preparadas

Para estudar o efeito da substituição do Pr no YBCO foram realizadas dopagens nos cristais, ou seja, a medida que a concentração da quantidade de Y é diminuída a concentração da quantidade de Pr é aumentada. A Fig. 44 mostra uma escala de concentrações onde a linha amarela representa a concentração do elemento Praseodímio e a linha vermelha representa a concentração do elemento Ítrio. À medida que a quantidade (concentração) de Ítrio vai diminuindo de 1,0 até 0,0 a quantidade de Praseodímio na amostra vai aumentando de 0,0 até 1,0. As regiões I e II significam uma divisão nas contradições sobre a questão do Praseodímio no composto PrY123. Na Região I, até a concentração de $x = 0,5$, a literatura não diverge com respeito às conclusões onde se afirma que até nessa dopagem de Praseodímio o composto ainda é supercondutor. No entanto, na Região II as conclusões divergem, onde alguns grupos afirmam que a partir da concentração de $x = 0,5$ o composto não é mais supercondutor e outros concluem que o composto é sim supercondutor.

Por esse motivo foram escolhidas concentrações tanto na região I como na região II. O fato de também se confeccionar cristais do tipo $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ou seja, concentração $x = 0$, é que como esse composto é muito bem estudado serviria como uma medida de referência para testarmos se o método de crescimento dos cristais e também os métodos de caracterizações realizadas estariam de acordo com a literatura. O que realmente se percebe nas medidas apresentadas mais adiante é que os métodos utilizados tanto no

crescimento dos cristais como nas caracterizações magnéticas é que estão em conformidade com os dados apresentados na literatura.

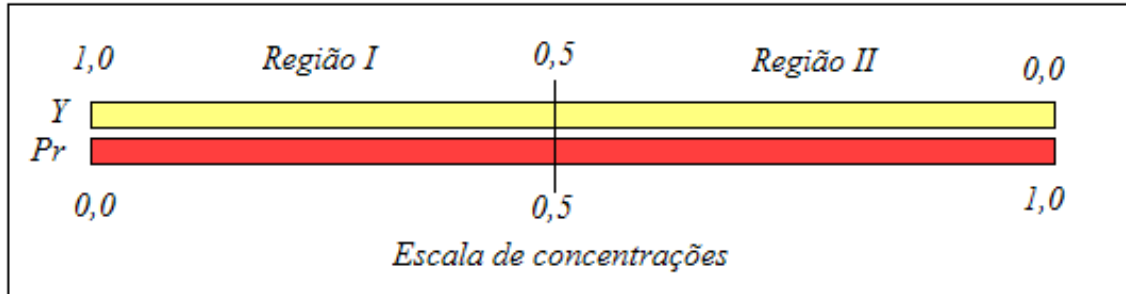


Figura 44 - Escala de concentração de Pr no composto YBCO.

4.2 As dopagens

Após a obtenção dos cristais com diferentes concentrações de Praseodímio se iniciou as dopagens com os elementos Fe, Ni, Ga e Zn. Por razões já mencionadas anteriormente foi decidido que as dopagens seriam realizadas nos cristais com concentrações de $x = 0,5$.

O fato de escolher os elementos mencionados anteriormente é que todos são elementos magnéticos, e o magnetismo, por sua vez, destrói a supercondutividade. O que se espera é que quando os elementos trivalentes Fe e Ga, por serem ferromagnéticos, forem substituídos nos sítios Cu1 das cadeias CuO se alinhem com o campo externo aplicado destruindo assim (localmente) a propriedade diamagnética da amostra fazendo com a temperatura crítica diminua ou seja suprimida. Dessa maneira nos é dada uma informação sobre o mecanismo da supercondutividade a respeito das cadeias na estrutura cristalina.

O mesmo acontece com os elementos divalentes Ni e Zn, mas nesse caso, substituem preferencialmente os sítios de Cu2 dos planos de CuO . Dessa forma teremos uma informação sobre o mecanismo da supercondutividade nos planos da estrutura cristalina.

5 Os métodos de caracterização

5.1 Difração de Raios-x (DRX)

As fases cristalinas presentes nas amostras obtidas foram determinadas por difratometria de raios-x (RIGAKU/DMax – 2500 PC), com ângulo rasante, radiação de KaCu (1.5406 ângstroms) e filtro monocromático.

O porta amostra utilizado nas caracterizações de DRX foi de alumínio, como mostrado na Fig. 45, onde os cristais foram fixados com uma pequena quantidade de silicone utilizando um microscópio para ampliar as imagens para melhor identificar e fixar os cristais.



Figura 45 - Porta amostra de alumínio com um monocristal fixado com silicone.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A estrutura superficial das amostras confeccionadas neste trabalho foi analisada por um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Karl Zeiss DSM 940-A. Para se quantificar os elementos atômicos presentes nas amostras, em determinadas regiões escolhidas, foi utilizado um EDX que permite detectar até 0,01% em peso os elementos que estão presentes em determinada amostra.

5.3 Análise FEG (*Field Emission Gun*)

Para o estudo da superfície dos monocristais com uma resolução de até 1nm foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura onde o canhão de elétrons opera com o princípio de emissão por efeito de campo (FEG – *Field Emission Gun*). Esse tipo de microscópio eletrônico é conhecido como FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) ou MEV-FEG. Diferente dos MEV comuns, onde a fonte de elétrons é por emissão termo-iônica (geralmente um filamento de Tungstênio), no MEV-FEG o catodo do canhão de elétrons por efeito de campo gera feixes de elétrons muito mais estreitos e com uma menor energia para aceleração dos elétrons, permitindo aumentos maiores que 900 mil vezes e podendo utilizar amostras pouco condutoras ou até mesmo orgânicas sem a necessidade de tratamento específico nas superfícies dessas amostras, onde geralmente se faz uma deposição de uma camada condutora de ouro ou grafite para evitar o carregamento eletrônico que gera imagens com muito brilho e distorções (a faixa de voltagem de aceleração varia de 0,5 kV até 30 kV).

O FESEM usado foi o da fabricante *Zeiss*, modelo Supra 35 pertencente ao LIEC/DQ/UFSCar.

5.4 Caracterizações magnéticas

As caracterizações magnéticas foram realizadas utilizando um criostato de fluxo fechado *Cryogenics Modelo RS, CRYO - Industries of America*, Fig. 46, acoplado a um compressor e uma bomba de vácuo.

A montagem experimental utilizada para estas medidas foi formada por um circuito primário com um solenóide que produz um campo alternado excitador sobre a amostra, e um circuito secundário formado pelas bobinas de medida e compensadora [56]. As bobinas de medida e compensadora são enroladas em oposição de fases e montadas em série, concentricamente com a bobina excitadora. Desta forma, o sistema é calibrado para que, sem que tenhamos nenhuma amostra no sistema, o sinal induzido no conjunto de bobinas secundárias pelo campo alternado seja zero. Isto é feito para eliminar o sinal uniforme produzido pelo campo excitador e também parte do ruído gerado por fontes externas, restando-nos apenas o sinal da amostra. Ao medir-se a voltagem induzida no circuito secundário, seleciona-se apenas o sinal cuja frequência seja igual a um múltiplo inteiro da frequência do campo excitador. Assim, qualquer ruído que possua uma frequência diferente daquela utilizada para o campo excitador não interfere na medida do sinal da amostra. Esta seleção em frequência, juntamente com a cuidadosa calibração do circuito secundário, faz com que a suscetibilidade AC (χ_{AC}) seja uma técnica de extrema sensibilidade.



Figura 46 - Criostato de fluxo de circuito fechado de Hélio.

Depois de feita a compensação das bobinas, inserimos a amostra em um porta amostra onde a bobina é fixada fazendo com que uma extremidade da mesma fique o mais próximo possível do cristal, e aplicamos o campo excitador AC na frequência desejada. Considerando o campo excitador da forma;

$$h_{AC} = h_0 \cos(\omega t) \quad (54)$$

então a magnetização induzida na amostra, no caso de uma resposta linear, será dada por:

$$M = M_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (55)$$

Podemos reescrever esta última equação em termos da amplitude do campo excitador:

$$M = h_0 \chi' \cos(\omega t) + h_0 \chi'' \sin(\omega t). \quad (56)$$

onde:

$$\chi' = \frac{M_0}{h_0} \cos(\phi) \quad (57)$$

e

$$\chi'' = \frac{M_0}{h_0} \sin(\phi) \quad (58)$$

portanto, temos que suscetibilidade complexa é:

$$\chi_{AC} = \chi' + i\chi'' \quad (59)$$

Para melhor compreensão da forma da última equação podemos analisar da seguinte maneira:

Se aplicarmos um campo alternado $h = h_0 \cos(\omega t)$ numa amostra, a resposta da magnetização $M = m/V$ virá com um certo atraso que lhe dá uma diferença de fase ϕ :

$$M = M_o \cos(\omega t + \varphi) = M_o [\cos(\varphi) \cos(\omega t) - \text{sen}(\varphi) \text{sen}(\omega t)]. \quad (60)$$

Podemos dizer então que a magnetização é composta de dois termos:

$$M = M' \cos(\omega t) + M'' \text{sen}(-\omega t), \quad (61)$$

onde $M' = M_o \cos(\varphi)$ e $M' \cos(\omega t)$ é uma componente em fase com o campo excitador. O termo $M'' = M_o \text{sen}(\varphi)$, onde $M'' \text{sen}(-\omega t) = M'' \cos(\omega t + 90^\circ)$, é uma componente que está 90° fora de fase com o campo excitador. Convém notar que quando $\varphi = 0^\circ$ se tem $M'' = 0$, ou seja, se tem apenas a componente em fase. A componente M' está associada a indução de correntes que ocorre na amostra devido a variação do campo aplicado $h(t)$. A componente M'' está associada com processos dissipativos da corrente elétrica na amostra. No caso de supercondutores a dissipação de energia está relacionada com a dinâmica dos vórtices, pois ao variar o campo aplicado ocorre movimentação dos vórtices dentro da amostra.

Podemos reescrever a magnetização como:

$$M = h_o \chi' \cos(\omega t) - h_o \chi'' \text{sen}(\omega t) \quad (62)$$

onde $\chi' = M'/h_o$ e $\chi'' = M''/h_o$.

Utilizando-se a notação de números complexos podemos escrever:

$$M = \text{Re} [\chi h_o e^{i\omega t}], \text{ onde } \chi = \chi' + i\chi'' = \chi_o e^{i\phi} \text{ e} \quad (63)$$

$$\chi_o = M_o/h_o$$

Daí ser comum a denominação de componente real para χ' e componente imaginária para χ'' .

A componente real χ' da suscetibilidade descreve a parte indutiva da magnetização e está associada, nos supercondutores, às correntes de blindagem na amostra. Já a componente imaginária χ'' está associada aos processos dissipativos que ocorrem no material.

O método descrito até agora é conhecido como *screening* [57]. Estas bobinas são localizadas o mais próximo possível da superfície da amostra e é aplicado na bobina primária uma corrente alternada através da saída de um amplificador (voltímetro) tipo *lock-in* a fim de gerar nesta um campo magnético alternado h_{ac} com uma determinada frequência

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (64)$$

aplicado sobre amostra. Todos os parâmetros (amplitude e frequência da corrente primária, separação de fases, etc.) são controlados pelo *lock-in*. O sinal é medido através da técnica de *lock-in*, onde o sinal é separado nas suas fases componentes e visualizado nos canais *A* e *B* do equipamento, representando em cada um as respectivas componentes de χ_{AC} . O campo h_{ac} excita amostra cuja resposta é medida através do amplificador *lock-in* que mede a voltagem induzida pela amostra no conjunto de bobinas secundárias.

Enquanto as unidades da suscetibilidade magnéticas são, a princípio, uma quantidade adimensional no sistema internacional *SI*, no sistema *CGS* ela é muitas vezes expressa [58] como *emu*, $emu \cdot cm^{-3} \cdot Oe^{-1}$, ou $emu \cdot g^{-1} \cdot Oe^{-1}$. Em alguns casos a suscetibilidade no sistema *CGS* é escrita como $4\pi\chi$ (adimensional), que é igual à suscetibilidade no sistema *SI* (também adimensional).

Todos os dados são controlados por um computador mediante uma placa de interface HP-IB tipo ISA controlada mediante um programa em LABVIEW 6.01 com protocolo de comunicação VISA desenvolvido pelo aluno de doutorado Vitor Rivera pertencente ao mesmo grupo de pesquisa, onde foram desenvolvidos três programas para obtenção das medidas mencionadas anteriormente.

6 Métodos experimentais

6.1 Cadinhos utilizados para o crescimento dos cristais

Para o crescimento dos monocristais supercondutores deste trabalho de mestrado foram utilizados tipos diferentes de cadinhos. Os cadinhos de Al_2O_3 (óxido de alumínio), SnO_2 (óxido de estanho) e ZrO_2CeO (Zircônia-Céria), foram utilizados para o crescimento dos monocristais e também foram objetos de estudo quanto ao fator contaminação na preparação dos mesmos. O processo de fabricação dos cadinhos de SnO_2 é a continuação do trabalho de doutoramento de dois alunos pertencentes ao mesmo grupo de pesquisa, Cecilia Stari e Alexandre Lanfredi.

Um dos métodos utilizados para o crescimento dos monocristais de óxidos supercondutores é o método do fluxo [59]. O método do fluxo utiliza como solvente o próprio material do pó precursor fundido, dentro do cadinho e isso possibilita uma melhor mistura para o material. O que se faz é utilizar o excesso dos próprios precursores como material fundido evitando assim contaminações, esse método é conhecido como “*auto-fluxo*”. Neste trabalho foi utilizado como fluxo o CuO ou CuO-BaO .

Vários cadinhos são utilizados para o crescimento de monocristais pelo método do auto-fluxo, onde podem-se citar: os cadinhos de platina e ouro (metais nobres) e os cadinhos a base de materiais cerâmicos como óxido de alumínio Al_2O_3 (Alumina), zircônia (ZrO_2) estabilizada com ítria (Y_2O_3), óxido de Magnésio (MgO), zirconato de Bário (BaZrO_3), óxido de Estanho (SnO_2) e os de zircônia estabilizada com cério (ZrO_2CeO).

Quando se deseja crescer cristais da maneira citada anteriormente eleva-se a temperatura acima de 1000°C e os pós precursores se fundem e nesse momento o material fundido ataca com agressividade a parede do cadinho fazendo com que reaja com o cadinho contaminando os cristais. Quando isso acontece o fluxo muda sua estequiometria inicial e a viscosidade alterando a cristalização e as propriedades finais dos cristais.

Por esse motivo é essencial a utilização de cadinhos que sejam inertes ao ataque do fluxo para um bom crescimento dos cristais. Mesmo obtendo cadinhos que possuem

baixa porosidade e alta densidade o que se sabe é que não existem cadinhos que sejam inertes ao ataque do fluxo [60].

6.1.1 Cadinhos de Al_2O_3

A literatura mostra que os cadinhos de Al_2O_3 contaminam as amostras quando a taxa de resfriamento é pequena, porém se a taxa de resfriamento, no processo de fabricação dos cristais, estiver na região entre $4^\circ\text{C}/\text{h}$ até $10^\circ\text{C}/\text{h}$, que são taxas razoavelmente altas, as amostras ficam muito pouco contaminadas com a presença do alumínio no cadinho de alumina [61]. Os cadinhos de Al_2O_3 foram utilizados no crescimento de alguns cristais e no momento de testes de rampas de resfriamento. A qualidade da alumina utilizada para a fabricação desses tipos de cadinhos foi de alta pureza e isso proporcionou cadinhos onde a parte interna tivesse uma superfície “perfeitamente” lisa fazendo com que o ataque do fluxo no cadinho fosse minimizado.

Os cadinhos de Al_2O_3 são de fácil fabricação e baratos, e por esse motivo foram utilizados como suporte para o teste de rampas de crescimento.

Para a fabricação desses cadinhos utilizou-se uma quantidade m de Al_2O_3 (m – massa) misturada em um recipiente com uma massa de água $m_{\text{água}}$, que equivale a 40 % da massa m com uma quantidade L (em ml) de um dispersante equivalente a 1% da m , juntamente com bolas de alumina.

A etapa seguinte a mistura é a moagem e para isso utiliza-se um moinho de bolas onde primeiramente agita-se a mistura por 3 horas. Depois de alguns cadinhos fabricados optou-se por mudar esse tempo de 3 horas para 20 horas para que a alumina ficasse mais fina e resultasse em cadinhos com a parte interna mais lisa.

Depois do tempo de agitação retira-se o líquido do recipiente realizando a filtragem em uma peneira, para separar as bolas de alumina, e então o verteu-se o líquido resultante em um molde de gesso, com as dimensões desejadas, já previamente aquecido. Depois de alguns minutos uma fina parede forma-se nas laterais e no fundo do molde e aumenta-se a espessura dessa parede adicionando quantidades pequenas do líquido até atingir a espessura desejada. O excesso do líquido é vertido em outro recipiente ficando no molde de gesso somente o cadinho. Após esse processo o molde, com o cadinho dentro, fica secando por 48 horas a temperatura ambiente e então é retirado, com muito cuidado, pois ainda é

muito frágil, e levado a um forno para ser sinterizado onde é aquecido a 1550°C por 4 horas. Para evitar que os cadinhos trinquem durante o processo de sinterização a taxa de aquecimento é realizada de maneira lenta, em torno de 4°C/min. Logo após esse procedimento o cadinho tem um aspecto liso, sem porosidade, e já pode ser usado para o crescimento dos cristais. Cadinhos desse tipo também foram usados no processo de descontaminação dos cadinhos de SnO₂, que será detalhado mais adiante. A Fig. 47 mostra uma imagem de um cadinho de Al₂O₃ já sinterizado.



Figura 47 - Cadinho de Al₂O₃ já sinterizado com suas respectivas dimensões e pronto para ser usado no crescimento dos cristais.

O formato desses cadinhos é de um tronco de cone com raio menor de 2 cm e maior de 3 cm com uma altura de 3 cm.

6.1.2 Cadinhos de SnO₂

Os cadinhos de SnO₂ são de difícil confecção e levam um tempo bem maior, em comparação com os cadinhos de alumina, para ficarem prontos. Esses tipos de cadinhos, que foram utilizados nesse trabalho de mestrado, foram preparados seguindo a metodologia inicialmente proposta por Cerri et al [62], [63].

Os produtos utilizados na fabricação dos cadinhos de SnO₂ são: óxido de estanho (SnO₂), óxido de manganês (MnO₂), dispersante e água destilada.

Primeiramente coloca-se em um recipiente com bolas de zircônia uma quantidade m (m – massa de SnO_2) em seguida uma quantidade de 40 % de $m_{\text{água}}$ (massa de água), referente à massa m , e por fim uma quantidade de dispersante de 1% referente à quantidade m . Adiciona-se também uma pequena fração de MnO_2 (0,5% em mol), isso é feito com o objetivo de aumentar a densidade final do material, pois isso é desejado como já explicado anteriormente.

O procedimento seguinte é exatamente igual ao usado na fabricação dos cadinhos de alumina. Depois de feita essa mistura leva-se o recipiente a um moinho de bolas onde permanece agitando durante 20 horas.

Depois desse tempo de agitação o líquido é retirado do recipiente e filtrado em uma peneira, para separar as bolas de zircônia, e então é vertido em um molde de gesso, com um formato negativo da peça que se deseja construir, já previamente aquecido. Depois de alguns minutos uma fina parede é formada nas laterais e no fundo do molde, esse processo é chamado de colagem por barbotina, então verte-se o excesso de líquido em um outro recipiente ficando no molde de gesso somente o cadinho. A colagem por barbotina, propriamente dita, consiste em um processo de filtragem sobre pressão, onde durante a colagem o líquido é removido por uma pressão de sucção causada por forças capilares pelo molde poroso de gesso.

Após esse processo, o molde, com o cadinho dentro, fica secando por aproximadamente 3 dias a temperatura ambiente e então o cadinho pode ser retirado, também com muito cuidado, pois ainda é muito frágil, nesse momento o cadinho apresenta uma cor cinza clara, (Fig. 48). O cadinho é então levado a um forno para ser sinterizado onde é aquecido a 1460°C por 4 horas. Nesse caso a razão de elevação da temperatura é feita a uma taxa lenta de $4^\circ\text{C}/\text{min}$, para evitar que os cadinhos se trinquem. A Fig. 49 mostra um cadinho de SnO_2 após ser sinterizado.

Logo após esse procedimento o cadinho deve passar pelo processo de descontaminação, ou seja, a retirada do manganês que foi adicionado com a finalidade de aumentar a densidade.

Para efetuar a descontaminação os cadinhos de SnO_2 , já sinterizados, como mostrado na Fig. 49 são colocados dentro de um cadinho de alumina e em sua volta é adicionado Al_2O_3 (malha 70 - $0,5 \mu\text{m}$), como mostrado na Fig. 50 e assim lavados ao forno e aquecidos a 1460°C por 4 horas. Depois disso são retirados dos cadinhos de alumina e então lavados para retirar o excesso de alumina que se fixa nas paredes externas. Esse o processo de descontaminação é repetido até que o cadinho fique com uma cor amarela (Fig. 51), quase

transparente. Na maioria dos cadinhos esse procedimento de descontaminação foi repetido 16 vezes até que ficasse quase transparente.



Figura 48 - Cadinho de SnO_2 retirado do molde de gesso e pronto para ser sinterizado.



Figura 49 - Cadinho de SnO_2 após o procedimento de sinterização.



Figura 50 - Cadinho de SnO_2 já sinterizado e colocado dentro de um cadinho de alumina com alumina em pó em sua volta.



Figura 51 - Cadinho de SnO_2 após o procedimento de descontaminação, pronto para o crescimento dos cristais.

O formato desses cadinhos é de um tronco de cone com raio menor de 1,5 cm e maior de 2 cm com uma altura de 2,5 cm.

6.1.3 Cadinhos de ZrO_2CeO

Neste trabalho também utilizamos cadinhos de Zircônia-Céria (ZrO_2CeO) com o objetivo de estudar o crescimento de alguns cristais. Esses cadinhos foram adquiridos já prontos e possuem as mesmas dimensões dos cadinhos de alumina já mencionadas anteriormente.

Os materiais utilizados para confecção desses cadinhos de Zircônia-Céria são; óxido de cério em uma proporção de 5% adicionada e zircônia. O óxido de cério utilizado na fabricação serve para tornar os cadinhos mais densos, pelo mesmo motivo que o MnO é utilizado nos cadinhos de SnO_2 .

A Fig. 52 mostra um cadinho de Zircônia-Céria com uma tampa confeccionada para evitar que o fluxo transvaze o cadinho durante o processo de crescimento dos cristais.



Figura 52 - Cadinho de Zircônia-Céria com tampa utilizado no crescimento de cristais.

A Fig. 53 mostra uma imagem comparativa dos três diferentes tipos de cadinhos utilizados nesse trabalho.



Figura 53 - Cadinhos de alumina, Zircônia-Céria e óxido de estanho.

6.2 Preparação das amostras monocristalinas

O primeiro passo para a preparação dos pós precursores para o crescimento de monocristais de qualidade é a escolha dos reagentes com alto grau de pureza. Para a fabricação dos cristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para $0 \leq x \leq 1$ utilizou-se os seguintes reagentes:

- Y_2O_3 – óxido de Ítrio com 99,99% de pureza – Aldrich.
- BaCO_3 – carbonato de Bário com 99,99% de pureza – Aldrich.
- CuO – óxido de Cobre (II) com 99,99% de pureza – Aldrich.
- Pr_6O_{11} – óxido de Praseodímio com 99,99% de pureza – Aldrich.

Além disso, um fator importante é a escolha da estequiometria inicial para o crescimento dos cristais por reação do estado sólido, esse fator pode interferir no tamanho final e na qualidade dos cristais. Dentre os utilizados na literatura a proporção estequiométrica inicial do composto YPr:Ba:Cu é de 1:6:18 [64] e [65], que permite obter cristais com tamanhos razoáveis, em torno de $1,5 \times 1,5 \times 0,1 \text{ mm}^3$.

Foram escolhidas duas rotas de preparação dos pós precursores, sendo uma delas o *método mecano-químico* e a outra o *método de Pechini*.

6.2.1 O método mecano-químico

O método mecano-químico é o mais rápido e o mais fácil de ser feito, ele consiste em:

As massas dos óxidos são medidas previamente seguindo a proporção estequiométrica 1:6:18, que para isso foi criada uma planilha no *Microsoft Excel* para facilitar os cálculos. Logo depois de calculadas as quantidades de reagentes os óxidos são misturados em um recipiente contendo bolas de zircônia e em seguida adiciona-se álcool isopropílico até que cubra todo o material dentro do recipiente.

O recipiente é levado a um moinho onde permanece agitando durante 20 horas e então é peneirado para separar as bolas de zircônia obtendo apenas um líquido contendo o álcool isopropílico e os óxidos misturados.

Esse líquido é vertido em um recipiente de vidro é coberto com papel alumínio e levado a uma estufa onde permanece a uma temperatura de aproximadamente 100°C durante 24 horas. Transcorrido esse tempo o álcool isopropílico evapora restando apenas o pó precursor, os óxidos devidamente misturados. Esse pó é então raspado do recipiente de vidro e triturado em um almofariz de ágata e está pronto para ser calcinado para posteriormente ser utilizado no crescimento dos cristais.

6.2.2 O método de Pechini

O método de Pechini [66] é mais demorado e trabalhoso que o método mecano-químico, mas o mesmo resulta em um pó precursor muito mais homogêneo. Ele consiste na formação de uma resina precursora polimérica com cátions homogeneamente distribuídos e que após sofrer um tratamento térmico adequado propicia a formação de óxidos altamente homogêneos. A formação da resina precursora envolve basicamente duas reações:

- 1) quelação entre cátions (provenientes de sais metálicos solubilizados) e um ácido hidroxicarboxílico (ácido cítrico ou ácido maleíco).

2) reação de esterificação do excesso de ácido hidroxicarboxílico com um polihidroxiálcool (etilenoglicol).

O primeiro passo para fazer o pó precursor pelo método de Pechini é a medida das massas dos reagentes, já calculadas na estequiometria desejada, como mencionado anteriormente é 1:6:18. Os materiais utilizados para a preparação de uma amostra são:

- *Óxido de Praseodímio – Pr₆O₁₁.*
- *Óxido de Cobre – CuO.*
- *Óxido de Ítrio – Y₂O₃.*
- *Carbonato de Bário – BaCO₃.*
- *Acido Nítrico 70% P.A. – A.C.S – HNO₃.*
- *Acido Cítrico Anidro.*
- *Etilenoglicol.*
- *Etilenodiamina - Hidróxido de Amônio.*

A dissolução dos óxidos precursores é realizada em uma solução de ácido nítrico HNO₃. Para isso coloca-se separadamente (em recipientes diferentes) cada um dos reagentes em uma pequena quantidade de água destilada que permanecem sob agitação e aquecimento em torno de 70°C. Em seguida adiciona-se a quantidade, já calculada, de ácido cítrico na proporção molar ácido cítrico/metal 1:3, e posteriormente adiciona-se pequenas quantidades de ácido nítrico, de 2 em 2 ml, até totalizar uma quantidade aproximada de 15 ml, isso resulta em uma reação de quelatação entre o complexo de cátions e o ácido cítrico.

Essa solução permanece aquecida e em agitação até que os reagentes estejam completamente diluídos, formando uma solução límpida.

Logo que todos os reagentes estão dissolvidos, como mostrado na Fig. 54 todos são misturados em um único recipiente que também permanece sob agitação e aquecido a uma temperatura de 90°C.



Figura 54 - Recipientes, cada qual com um óxido diferente (Pr, Y, Ba e Cu) já diluídos formando uma solução límpida.

Posteriormente, etilenoglicol (poliálcool) é adicionado na razão ácido cítrico/etilenoglicol de 60:40% em massa, realizando assim a poliesterificação do ácido carboxílico com o etilenoglicol.

Um fator importante a ser considerado nesse método é o controle rigoroso do pH da solução para completa estabilização da solução resultante. Com a variação do pH durante a etapa de dissolução, as formulações podem se tornar instáveis o que ocasiona o aparecimento de precipitados indesejados. Caso a solução se torne muito ácida, etilenodiamina é utilizada para o controle do pH. Para os pós precursores preparados por esse método o pH é controlado em torno de 5.

Após a dissolução completa da mistura e sua total estabilização formando uma solução límpida, resultante da etapa de quelação e da adição do ácido cítrico, a etapa de poliesterificação é realizada mantendo-se a solução em aquecimento a 90°C até a formação de um gel. Promove-se então a pirólise desse polímero por um aquecimento lento até 400°C durante 12 horas em um forno, para eliminação da matéria orgânica, dando origem a um pó cerâmico com estequiometria homogênea, conhecido como carvão.

O material resultante pode ser posteriormente prensado na forma de pastilhas e sinterizado em temperaturas adequadas para obter amostras policristalinas ou para ser usado como precursor no crescimento de monocristais pelo método de fluxo.

A Fig. 55 mostra uma imagem obtida por FEG de cristais de Praseodímio puro, concentração $x = 1$, crescidos em cadinhos de óxido de estanho onde se percebe os cristais presos ao fluxo.

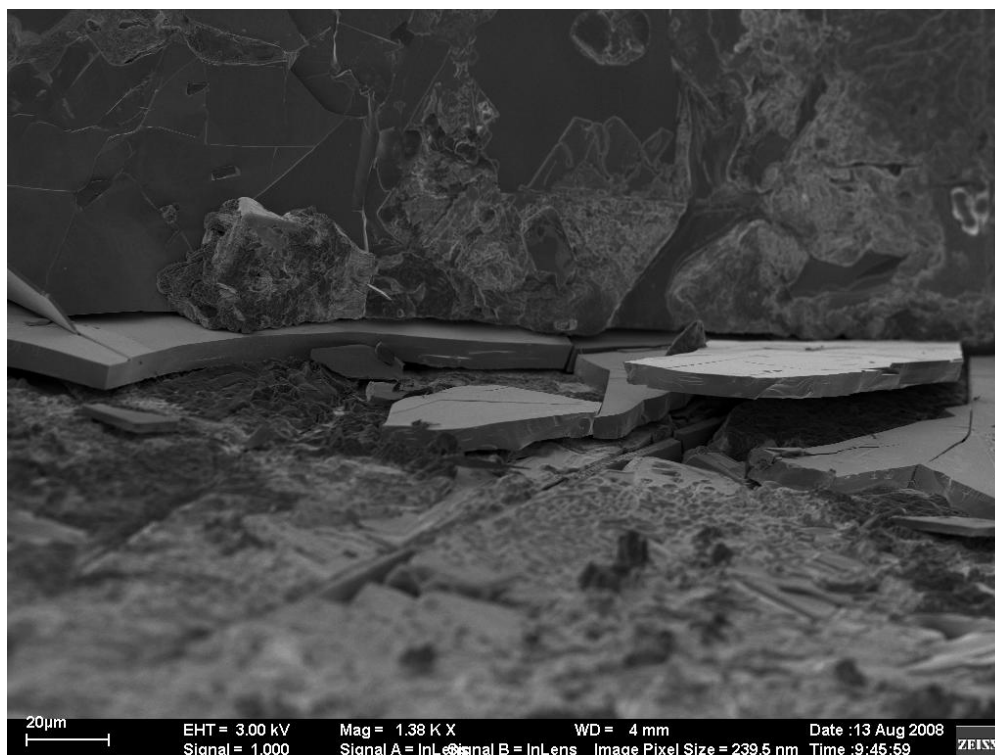


Figura 55 - Cristais de Praseodímio puro crescidos em cadinhos de óxido de estanho com um aumento de 1.380 vezes.

6.3 O crescimento dos monocristais

Depois dos pós precursores prontos, tanto pelo método de Pechini ou pelo método mecano-químico, a etapa seguinte feita é o crescimento dos cristais.

Todos os cristais desse trabalho foram crescidos em um forno vertical do fabricante Maitec modelo FTE – 1200/V (Fig. 56) o qual permite controlar a atmosfera e possui um aquecimento de zona quente única atingindo uma temperatura máxima de 1200°C. Juntamente ao forno está acoplado um computador que controla precisamente a temperatura usando um software. Esse controle preciso é de fundamental importância, pois as taxas de resfriamento no crescimento dos cristais são extremamente lentas. Esse conjunto está ligado um no-break para garantir o funcionamento caso uma queda de energia elétrica ocorresse, garantindo um funcionamento de até 4 horas.

Esse forno é munido de um tubo de alumina vertical onde o cadinho é colocado em um pedestal e elevado lentamente por um motor até o interior do tubo de alumina na região central do forno onde se atinge a temperatura desejada (Fig. 57). O tubo de alumina,

onde está o cadinho na região central, possui uma tampa na parte superior onde é feita a entrada do fluxo de gás utilizado como atmosfera para o crescimento dos cristais. Para o controle da pressão utilizou-se um manômetro no cilindro do gás utilizado. O controle do fluxo foi feito usando um borbulhador, de forma visual e utilizando um cronometro para controle.



Figura 56 - Forno horizontal usado para o crescimento dos cristais.

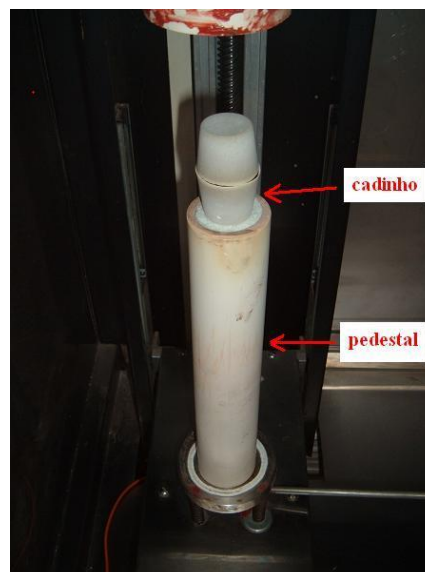


Figura 57 - Cadinho de óxido de estanho colocado na ponta do pedestal.

Para o crescimento dos cristais de Ítrio puro, ou seja, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, utilizou-se atmosfera de Oxigênio com 99,9% de pureza, como é largamente citado na literatura e para o crescimento dos cristais com Praseodímio utilizou-se atmosfera de Argônio com 99,9% de pureza.

Para a etapa do tratamento térmico de calcinação realizada nos pós precursores para o crescimento dos cristais de Ítrio puro utilizou-se cadinhos de alumina (do tipo barquinha, também de fabricação própria) onde foi realizada em um forno horizontal com um fluxo constante de Oxigênio. A rota seguida para a calcinação foi de 900°C por 12 horas e logo após moagens intermediárias foram realizadas. Todas as amostras que seguiram essa etapa foram calcinadas quatro vezes com moagens intermediárias.

Os pós precursores para as amostras com concentrações de Praseodímio passaram pelo mesmo tratamento térmico, porém, a atmosfera utilizada foi de Argônio com

99,9% de pureza. No início, tentou-se utilizar a mesma temperatura dos pós precursores de Ítrio puro, ou seja, 900°C, mas o material fundiu no cadinho. Assim, outras temperaturas foram testadas até atingir um limite onde o material não mais fundisse e esta temperatura foi de 850°C. Todas as amostras com alguma concentração de Praseodímio passaram por esse tratamento térmico por, pelo menos, duas vezes, e sempre com moagens intermediárias.

6.4 As rampas de crescimento dos cristais

A rampa de aquecimento para o crescimento dos cristais consiste primeiramente de uma região onde a temperatura é elevada até um ponto onde se funde o material, no caso o pó precursor, logo em seguida a temperatura é mantida constante para que o material tenha uma mistura homogênea, esse tempo é em torno de 20 horas e em alguns casos até mais de 30 horas [67]. Após esse tempo a temperatura é diminuída lentamente, essa região é conhecida como região de cristalização onde ocorre a parte da nucleação onde se inicia o crescimento dos cristais. Terminada a cristalização a temperatura é diminuída em uma taxa bem maior até atingir a temperatura ambiente.

No início a taxa de resfriamento na região da cristalização foi escolhida de acordo com citada na maior parte de literatura como [60], [67], que é de aproximadamente 1°C/h, uma taxa lenta. Posteriormente, as taxas foram modificadas até se atingir uma taxa que produzisse cristais com tamanhos maiores, e na maioria dos casos a taxas encontradas foram maiores que 1°C/h.

Após a etapa de crescimento dos cristais realiza-se a etapa de identificação e separação dos cristais. Na literatura a separação dos cristais se dá ainda em altas temperaturas, onde os cristais já estão formados e o fluxo continua com viscosidade suficiente para ser vertido. Geralmente, um fio de platina é amarrado no cadinho e esse é tombado sobre um segundo cadinho de alumina poroso de modo que a separação dos monocristais do fluxo seja facilitada. No nosso procedimento separam-se os cristais do fluxo após resfriamento do cadinho. Para isso leva-se o cadinho em um microscópio e com a ajuda de uma pinça os cristais vão sendo separados do fluxo. Essa etapa exige muito cuidado, pois os cristais se quebram com muita facilidade. Quando um cristal ainda está preso ao fluxo tem um tamanho médio de 3 mm, porém nem sempre é possível retirar os cristais sem quebrá-los, fazendo com que os cristais retirados do fluxo tenham um tamanho entre 1mm e 2mm.

A maioria dos cristais se forma na parte do fundo do cadinho, suspenso no fluxo, e uma segunda parte se cristaliza nas bordas onde existe uma menor quantidade de fluxo. No centro do cadinho quase nunca se formam cristais e nessa região é onde se concentra a maior quantidade de fluxo.

Na literatura não existe um padrão de tratamento térmico para o crescimento de monocristais, pois a obtenção dos mesmos é decorrente da interação do fluxo com os materiais dos diversos cadinhos utilizados na região de temperatura de crescimento, sendo que para cada cadinho utilizado possui um diagrama de fase específico. Além de alterar o ponto de eutético, o tipo de cadinho utilizado também interfere na viscosidade do material permitindo que o fluxo misture melhor, ou não, com as fases presentes e, conseqüentemente, altera as condições termodinâmicas para a ocorrência da reação. No caso do presente trabalho as rampas de aquecimento utilizadas foram sendo testadas e ajustadas para o melhor tamanho final dos cristais.

Teorias clássicas e modernas procuram descrever os processos que indicam o aparecimento de uma nova fase em um sistema inicialmente homogêneo, a nucleação. Todas elas partem da suposição de que os fenômenos que provocam o aparecimento dos núcleos de uma nova fase possuem as suas origens nas flutuações das condições de equilíbrio metaestável do sistema como, por exemplo, um vapor ou uma solução supersaturada, levando-o a uma condição de equilíbrio instável onde sua homogeneidade não pode mais ser mantida. Nessas condições o sistema se tornará heterogêneo e, portanto, constituídos de duas ou mais fases em equilíbrio. O fenômeno do aparecimento desses núcleos, sob essas condições, é denominado de “nucleação homogênea” [68].

Importantes métodos de cristalização são precedidos pelos processos de nucleação homogênea. No entanto, tratando-se de um fenômeno probabilístico, o processo de nucleação é de difícil controle, principalmente quando o objetivo do experimento é a obtenção de cristais de grandes dimensões e, conseqüentemente, somente alguns núcleos devem se desenvolver no sistema de crescimento. Nesse caso, é importante utilizar os núcleos que permanecem na fase sólida e que darão origem aos cristais.

Em condições reais de cristalização os sistemas como, por exemplo, as soluções líquidas, podem possuir impurezas sólidas onde se originam os novos núcleos ou eles podem se formar nas paredes do cadinho ou ainda em corpos sólidos introduzidos propositalmente no sistema para essa finalidade. A nucleação de uma nova fase sobre um corpo sólido presente no sistema é denominada de “nucleação heterogênea” [68].

7 As amostras

No início deste trabalho de mestrado foi proposto que seriam confeccionadas 9 amostras, sendo elas 5 amostras em concentrações diferentes de Praseodímio e Ítrio e mais 4 amostras com as dopagens (Fe, Ni, Ga, Zn), como listadas na Tabela 3. Mesmo com o tempo de fabricação das amostras sendo grande foram confeccionadas 42 amostras, onde foram testadas rampas diferentes de aquecimento e resfriamento e também os cadinhos diferentes usados como suporte para o crescimento dos cristais.

Uma das etapas testada durante o crescimento dos primeiros cristais foi a quantidade exata de pó precursor que deveria ser colocada no interior do cadinho para que, durante a etapa de crescimento dos cristais, não transbordasse o fluxo para fora do cadinho e também fornecesse uma quantidade razoável de cristais. Depois de alguns testes essa quantidade foi melhor adaptada para 4 g de pó precursor.

Para todas as amostras da série de dopagens com Praseodímio foram utilizados, como suporte para crescimento dos cristais, cadinhos de SnO_2 e Al_2O_3 com exceção das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que também foi utilizado um cadinho de ZrO_2CeO . Porém, para se construir os resultados utilizados na apresentação deste trabalho foram escolhidas amostras com os maiores tamanhos, pois sempre foram as que resultaram nos melhores sinais, principalmente durante as medidas magnéticas.

Já para a série das amostras referente às dopagens com os elementos Fe, Ga, Ni e Zn foram utilizados cadinhos de Al_2O_3 .

Todos os cristais utilizados para realizar as devidas caracterizações passaram pela etapa de oxigenação que para isso foi utilizado um forno vertical onde os cristais eram colocados em um cadinho de alumina, do tipo barquinha, e então permaneciam no forno durante 5 dias a 400°C com um fluxo constante de Oxigênio.

A Tabela 3 apresenta os compostos, o método utilizado na preparação dos pós precursores bem como os respectivos cadinhos utilizados no crescimento dos cristais apresentados neste trabalho.

Concentração	Cadinho	Método
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2, \text{ZrO}_2\text{CeO}$	mecano-químico
$\text{Y}_{0,75}\text{Pr}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	Al_2O_3	Pechini
$\text{Y}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	Al_2O_3	Pechini
$\text{Y}_{0,25}\text{Pr}_{0,75}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	Al_2O_3	Pechini
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	SnO_2	Pechini
$\text{Y}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$	Al_2O_3	mecano-químico
$\text{Y}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_7$	Al_2O_3	mecano-químico
$\text{Y}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_7$	Al_2O_3	mecano-químico
$\text{Y}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_7$	Al_2O_3	mecano-químico

Tabela 3 - Concentrações das amostras e os cadinhos utilizados referente aos resultados apresentados.

7.1 Amostras com variações na concentração de Praseodímio

7.1.1 Amostra de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $x = 0$

Para as amostras de Ítrio puro ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) foram confeccionados cristais nos três tipos de cadinhos, Al_2O_3 , SnO_2 e ZrO_2CeO .

As quantidades de reagentes utilizadas na preparação dos pós precursores foram exatamente iguais em todas as amostras dessa dopagem e são mostradas na Tabela 4.

A estequiometria utilizada, como citada anteriormente, foi de 1:6:18.

<i>Reagente</i>	<i>Massa (g)</i>
Y ₂ O ₃	0,2881
BaCO ₃	3,0214
CuO	3,6573
Total (g)	6,9632

Tabela 4 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

Todas as amostras passaram pelo processo de calcinação em um forno horizontal sob fluxo de oxigênio de pureza 99,9%. A rampa de aquecimento seguida para a etapa de calcinação consistiu dos seguintes passos; iniciou-se com a temperatura ambiente, em torno de 30°C, e assim foi elevada a uma taxa de 10°C/min até atingir 900°C assim permanecendo durante 12 horas sob atmosfera de oxigênio. A descida da temperatura foi realizada a uma taxa de 20°C/min. A Fig. 58 mostra a curva de aquecimento. O fluxo de oxigênio foi controlado por um borbulhador com uma taxa de uma bolha a cada 3 s. Esse processo foi realizado quatro vezes, em todas as amostras, e entre um processo de calcinação e outro foi realizada moagem em um almofariz de ágata para evitar formação de fases indesejadas.

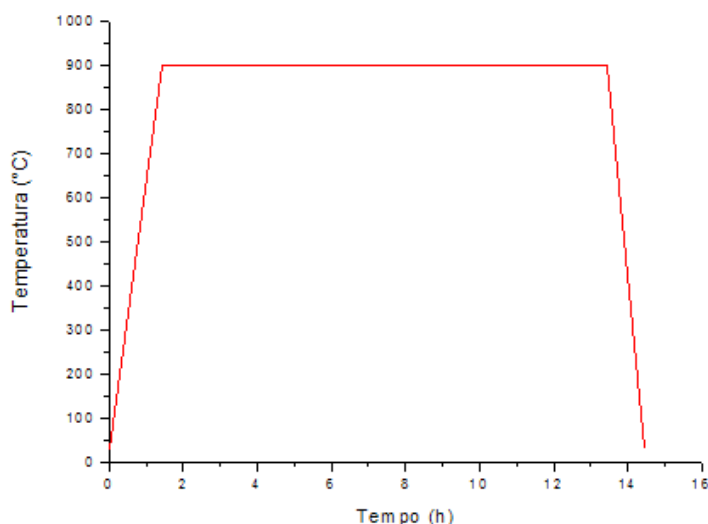


Figura 58 - Rampa de aquecimento usada no processo de calcinação das amostras de YBCO.

A preparação do pó precursor de uma das amostras seguiu a rota do método de Pechini e para as demais amostras os pós precursores foram preparados pelo método mecano-químico.

Rampas de crescimento dos cristais

Para o crescimento desses cristais foram seguidos três tipos de rampas com diferentes temperaturas para os patamares para a fusão dos reagentes e diferentes taxas de resfriamentos. As taxas de resfriamentos testadas para o crescimento desses cristais foram de 1°C/h, 3°C/h e 6°C/h. Os cristais maiores foram obtidos nos cadinhos de alumina e de óxido de estanho em ambas seguindo a rampa 2 que obtiveram tamanhos em torno de 2mm. Durante o processo de crescimento dos cristais a atmosfera utilizada foi de oxigênio com 99,9% de pureza. O uso da atmosfera de oxigênio permite aumentar a difusividade do Ítrio no fluxo fundido, permitindo um aumento na taxa de crescimento dos cristais e obtendo assim monocristais maiores.

Os três tipos de rampas utilizadas para crescimento dos cristais são descritos a seguir.

Rampa 1:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 10°C/min até atingir a temperatura de 1050°C permanecendo assim durante 20 horas. Em seguida a temperatura foi diminuída até a 1010°C para dar início a etapa de crescimento dos cristais, a taxa de resfriamento dessa etapa foi de 5°C/min. Logo atingida à temperatura de 1010°C iniciou-se a parte de resfriamento na região de cristalização que para isso foi realizada a uma taxa de 1°C/h (0,017°C/min) até atingir a temperatura de 810°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min até atingir a temperatura ambiente.

A Fig. 59 mostra a rampa de aquecimento descrita.

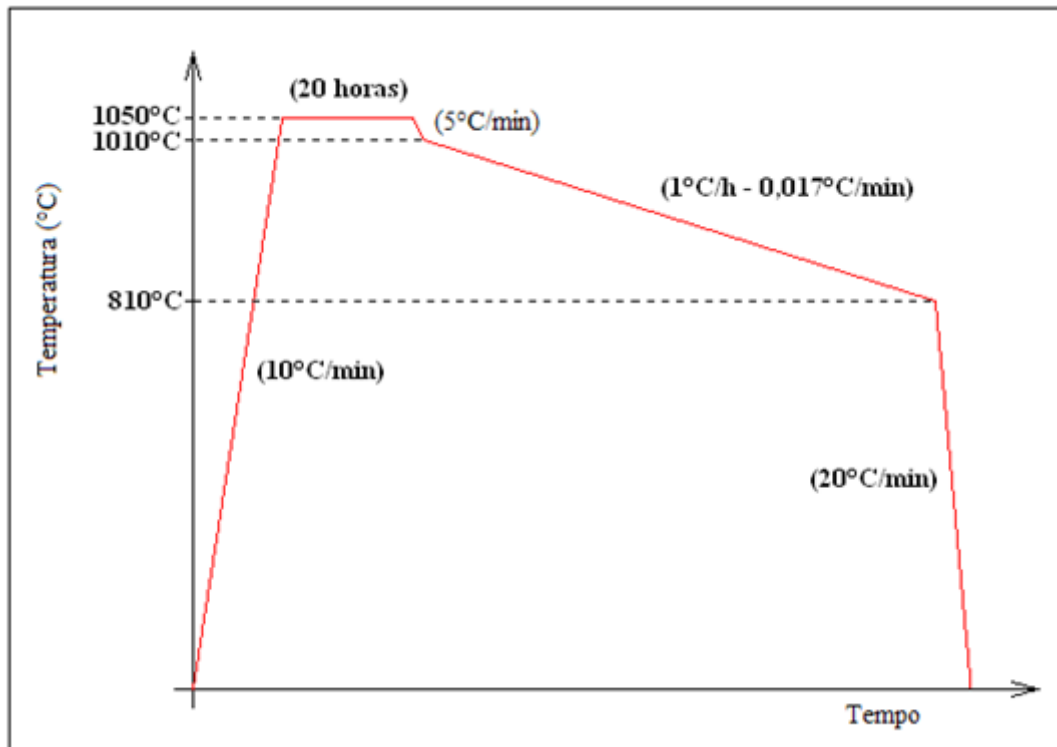


Figura 59 - Rampa de aquecimento do tipo de rampa 1.

Rampa 2:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C , a temperatura foi elevada a uma taxa de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura de 1050°C permanecendo assim durante 20 horas. Em seguida a temperatura foi diminuída até a 1010°C para dar início a etapa de crescimento dos cristais, a taxa de resfriamento dessa etapa foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Logo atingida à temperatura de 1010°C iniciou-se a parte de resfriamento da região de cristalização que para isso foi realizada a uma taxa de $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ($0,05^{\circ}\text{C}/\text{min}$.) até atingir a temperatura de 810°C . Logo a temperatura foi resfriada a taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura ambiente.

A Fig. 60 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

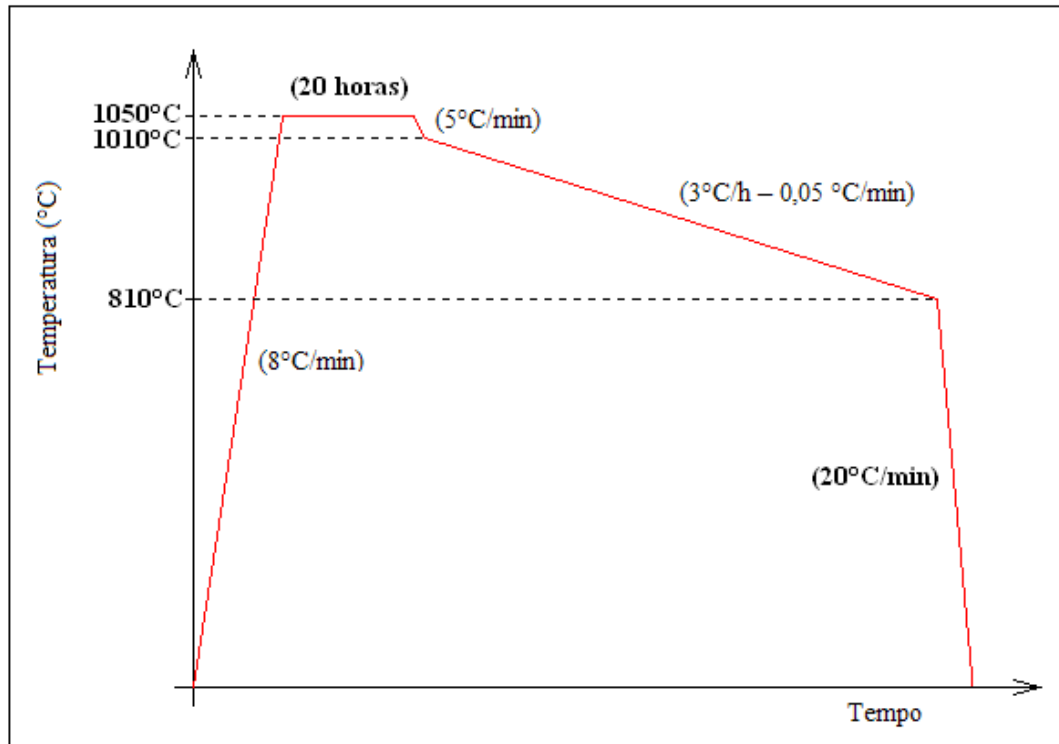


Figura 60 - Rampa de aquecimento do tipo de rampa 2.

Rampa 3:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1050°C permanecendo assim durante 20 horas. A partir da temperatura de 1050°C iniciou-se a parte de resfriamento da região de cristalização que para isso foi realizada a uma taxa de 6°C/h (0,1°C/min.), que é uma taxa mais alta que as utilizadas anteriormente até atingir a temperatura de 810°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min. até atingir a temperatura.

A Fig. 61 mostra uma a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

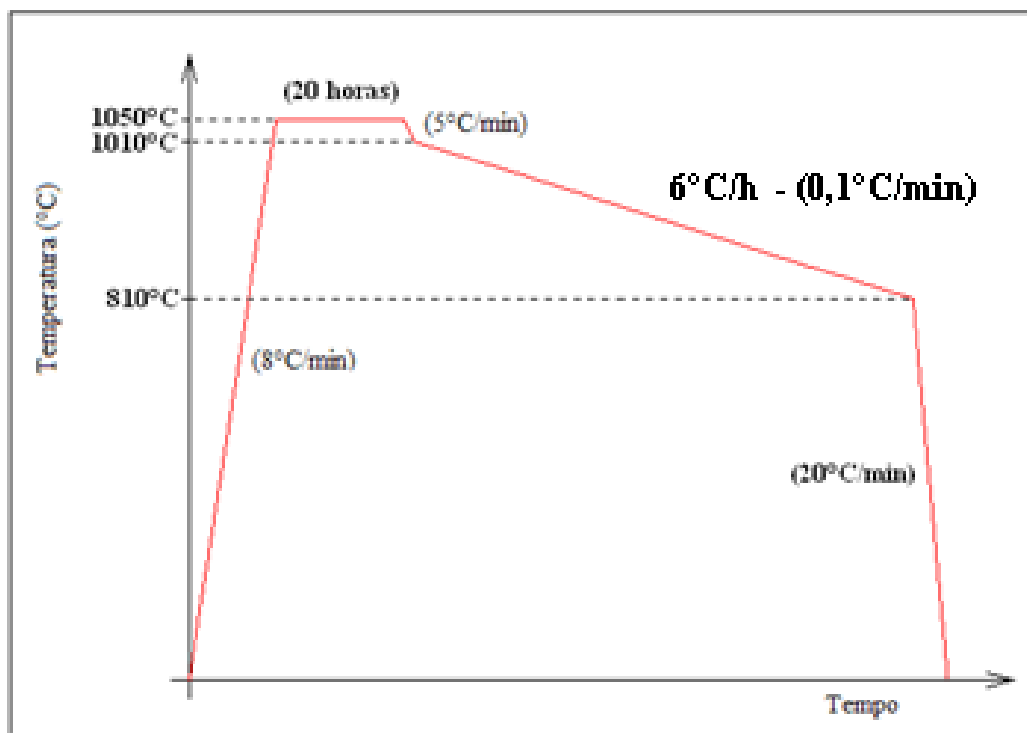


Figura 61 - Rampa de aquecimento do tipo de rampa 3.

As amostras que apresentaram maior tamanho e melhor qualidade foram as crescidas em cadinhos de alumina e óxido de estanho. A melhor taxa de resfriamento encontrada foi a que se refere a rampa 2 de 3°C/h.

A Fig. 62 seguir é mostrado, uma imagem de FEG com as respectivas medidas de um cristal de YBCO crescido em um cadinho de SnO₂.

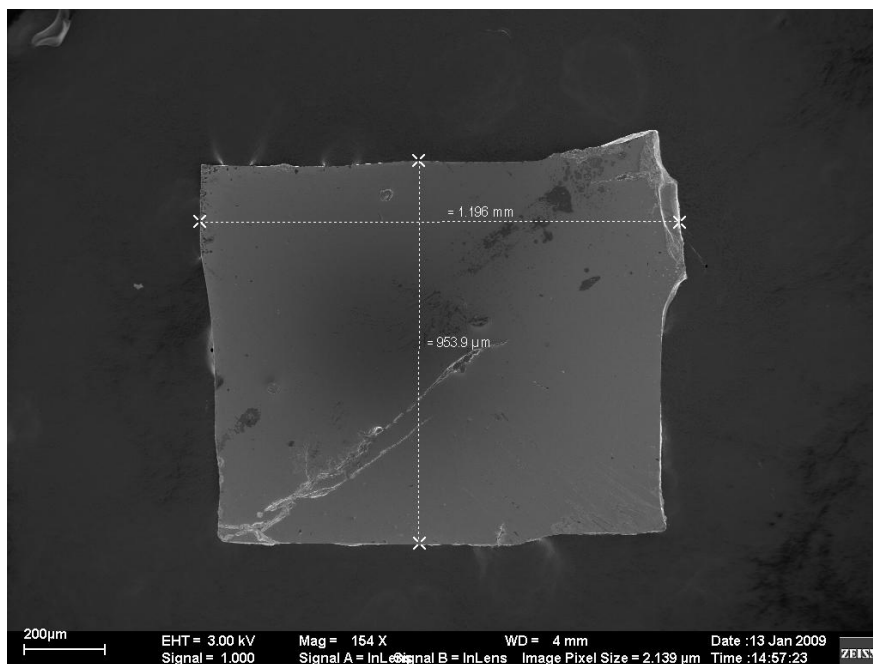


Figura 62 - Imagem com aumento de 154 vezes obtida pelo FEG de um cristal de YBCO crescido em cadinho de estanho, com as respectivas medidas.

7.1.2 Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0,25$

Para a concentração de $x = 0,25$ de Praseodímio foi confeccionada uma amostra em um cadinho de alumina. Na primeira tentativa foram obtidos cristais grandes e de boa qualidade.

As quantidades de reagentes utilizados na preparação do pó precursor seguindo a estequiometria 1:6:18 são mostradas na Tabela 4 a seguir:

Reagente	Massa (g)
Pr_6O_{11}	0,0780
Y_2O_3	0,1552
$BaCO_3$	2,1708
CuO	2,6251
Total (g)	5,0292

Tabela 4 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0,25$.

Rampa de crescimento dos cristais

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C , a temperatura foi elevada a uma taxa de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura de 1050°C permanecendo assim durante 12 horas. Em seguida a temperatura foi diminuída até a 1010°C para dar início a etapa de crescimento dos cristais, a taxa de resfriamento dessa etapa foi de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Logo atingida à temperatura de 1010°C iniciou-se a parte de resfriamento que para isso foi realizada a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ($0,083^{\circ}\text{C}/\text{min}$.) até atingir a temperatura de 820°C . Logo a temperatura foi resfriada a taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura ambiente. Em seguida os cristais identificados e retirados do fluxo.

A Fig. 63 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

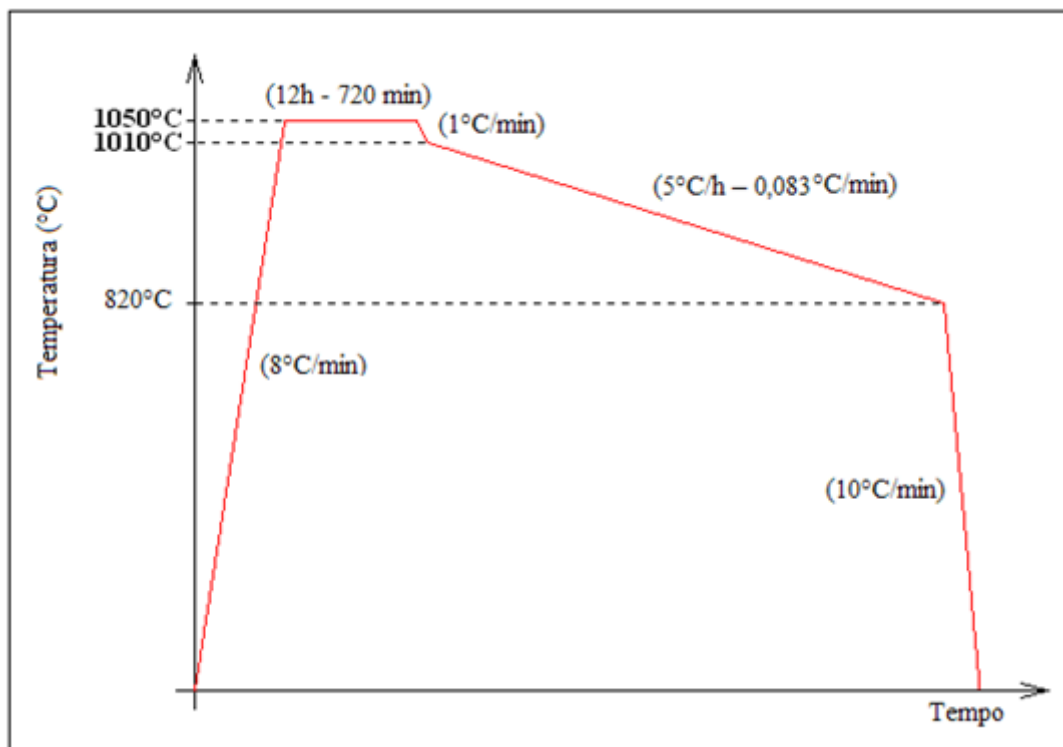


Figura 63 – Rampa de aquecimento utilizada.

Os cristais obtidos nessa concentração crescidos em cadinho de alumina com a taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ apresentaram boa qualidade e tamanhos de até 3mm.

A seguir é mostrado (Fig. 64) uma imagem de FEG com as respectivas medidas de um cristal com $x = 0,25$ crescido em um cadinho de alumina.

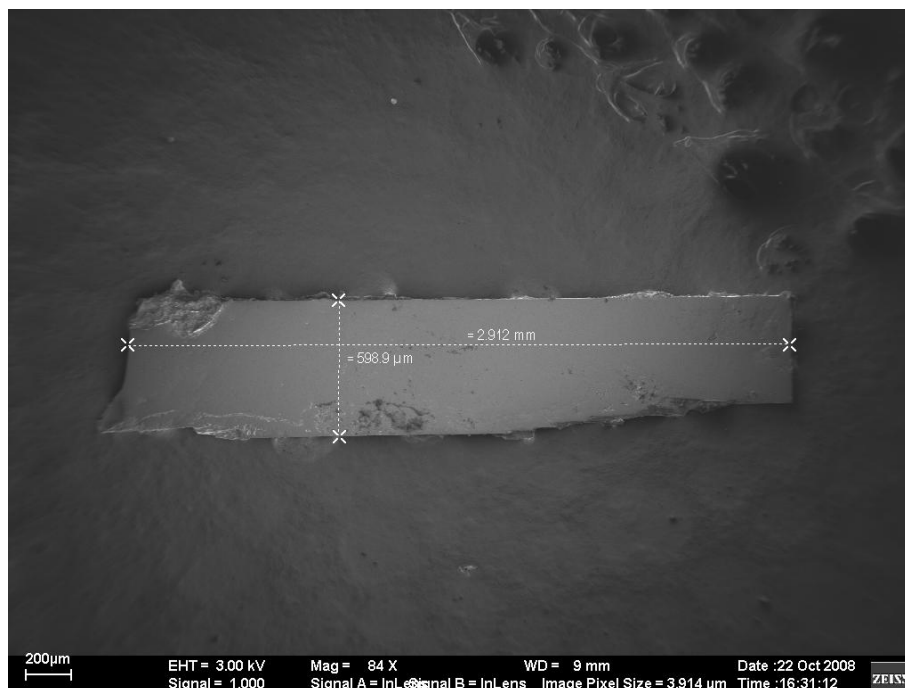


Figura 64 - Imagem com aumento de 84 vezes obtida pelo FEG de um cristal com dopagem de Praseodímio de $x = 0,25$ crescido em cadinho de Al_2O_3 , com as respectivas medidas.

7.1.3 Amostra de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $x = 0,50$

Para as amostras com concentração de $x = 0,50$ de Praseodímio foram confeccionados cristais em dois tipos de cadinhos, SnO_2 e Al_2O_3 .

As quantidades de reagentes utilizados na preparação dos pós precursores na estequiometria 1:6:18 foram exatamente iguais em todas as amostras dessa dopagem e são mostradas na Tabela 5.

Reagente	Massa (g)
Pr_6O_{11}	0,1551
Y_2O_3	0,1028
BaCO_3	2,1579
CuO	2,6095
Total (g)	5,0255

Tabela 5 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $x = 0,50$.

Rampas de crescimento dos cristais

Para o crescimento desses cristais foram seguidos quatro tipos de rampas com diferentes temperaturas para os patamares para a fusão dos reagentes e diferentes taxas de resfriamentos. As taxas de resfriamentos testadas para o crescimento desses cristais foram de 4°C/h e 5°C/h. Os cristais maiores foram obtidos nos cadinhos de Al₂O₃ que obtiveram tamanhos em torno de 3mm.

Os quatro tipos de rampas utilizadas para crescimento dos cristais com $x = 0,50$ são descritos a seguir.

Rampa 1:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1050°C permanecendo assim durante 5 horas. Em seguida a temperatura foi diminuída até a 1010°C para dar início a etapa de crescimento dos cristais, a taxa de resfriamento dessa etapa foi de 1°C/min. Logo atingida à temperatura de 1010°C iniciou-se a parte de resfriamento da região de cristalização que para isso foi realizada a uma taxa de 5°C/h (0,083°C/min.) até atingir a temperatura de 810°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min até atingir a temperatura ambiente.

A Fig. 65 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

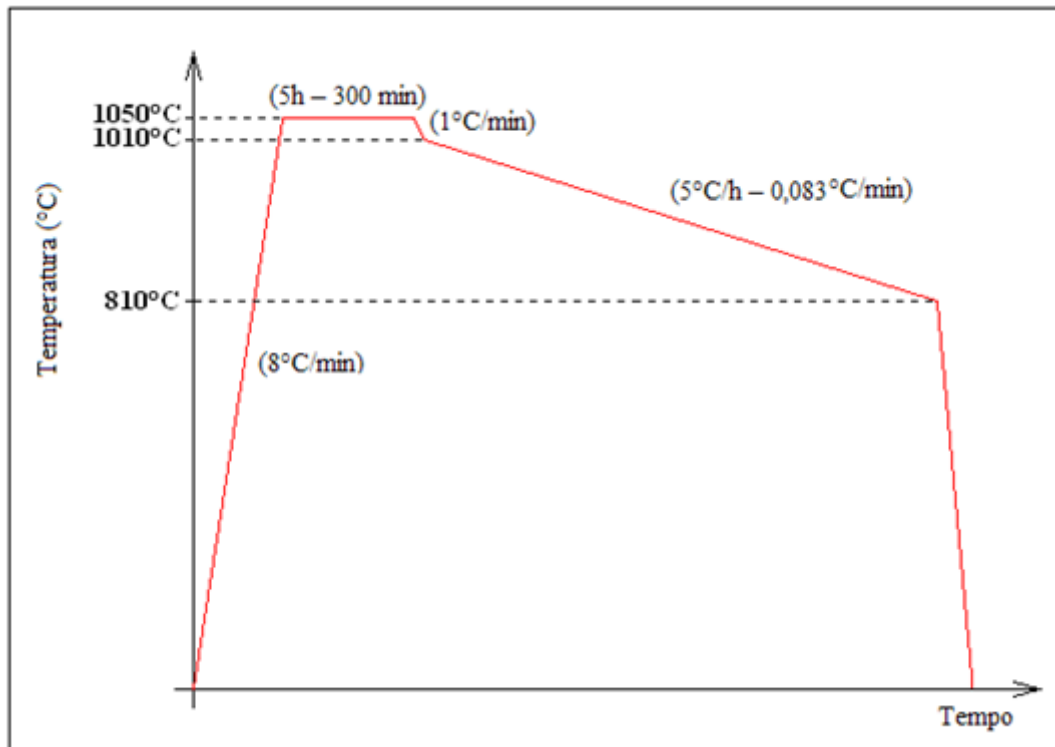


Figura 65 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 1.

Rampa 2:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1050°C permanecendo assim durante 12 horas. Em seguida a temperatura foi diminuída até a 1010°C para dar início a etapa de crescimento dos cristais, a taxa de resfriamento dessa etapa foi de 1°C/min. Logo atingida à temperatura de 1010°C iniciou-se a parte de resfriamento realizada a uma taxa de 4°C/h (0,067°C/min.) até atingir a temperatura de 800°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 10°C/min. até atingir a temperatura ambiente.

A Fig. 66 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

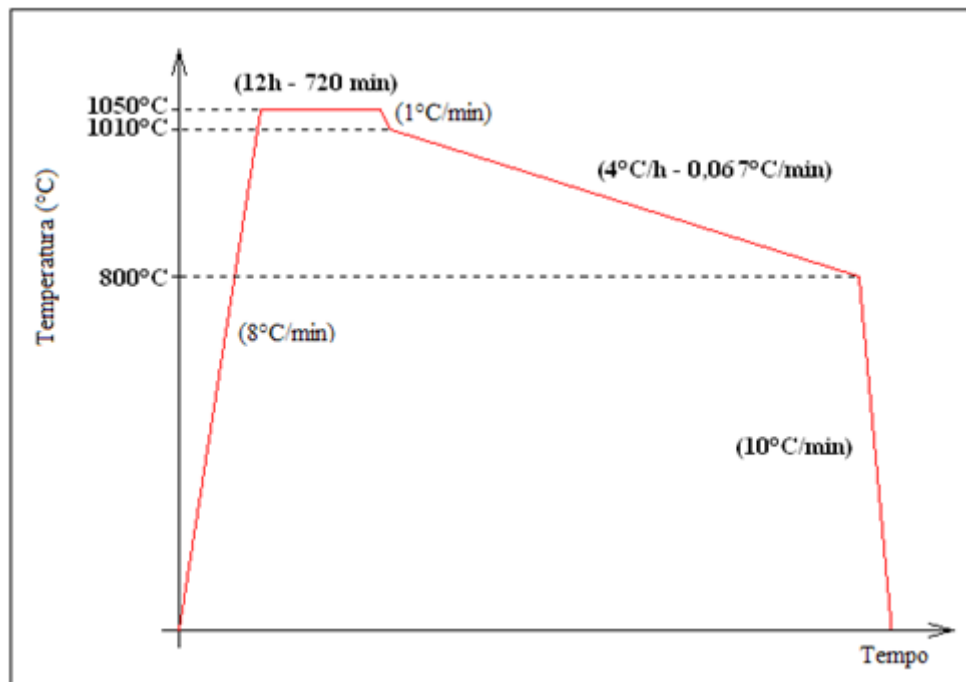


Figura 66 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 2.

Uma característica particular dos cristais formados com esse tipo de rampa de crescimento foi o aparecimento de cristais que cresceram em formato e espiral de Arquimedes caracterizando um crescimento por discordância em espiral [69] que também foram encontrados na literatura em cristais de YBCO [70]. As figuras de 67 à 72 foram obtidas por MEV e mostram as medidas realizadas na espiral arquimediana.

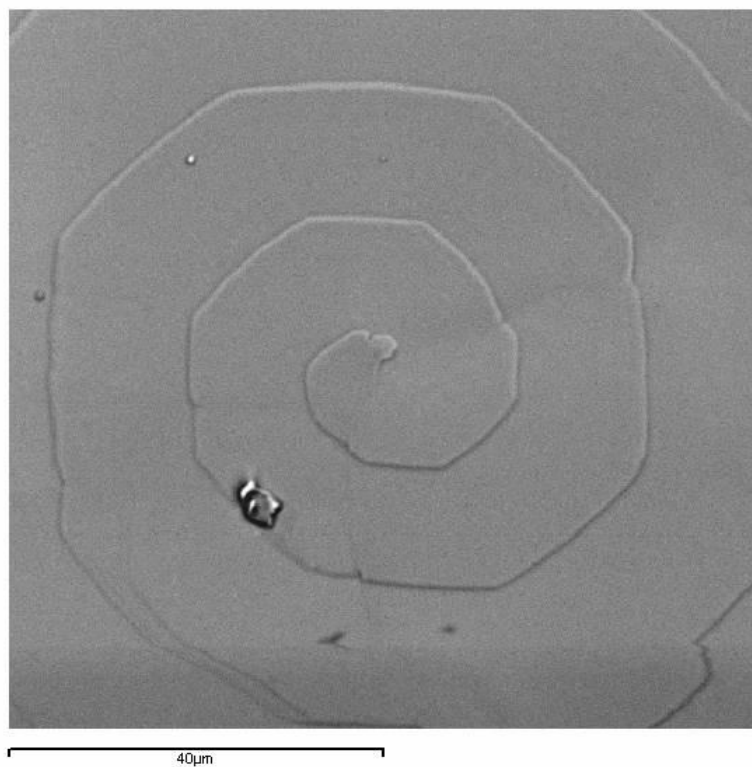


Figura 67 - Imagem da espiral arquimediana com aumento de 500 vezes.

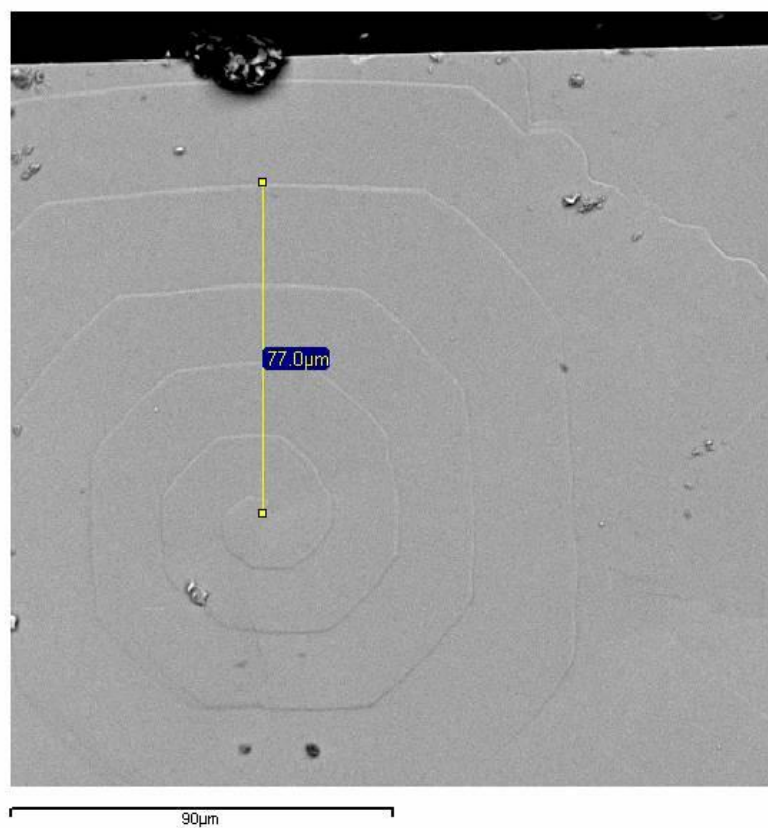


Figura 68 – Medida - 1 da espiral com 77µm, aumento de 500 vezes.

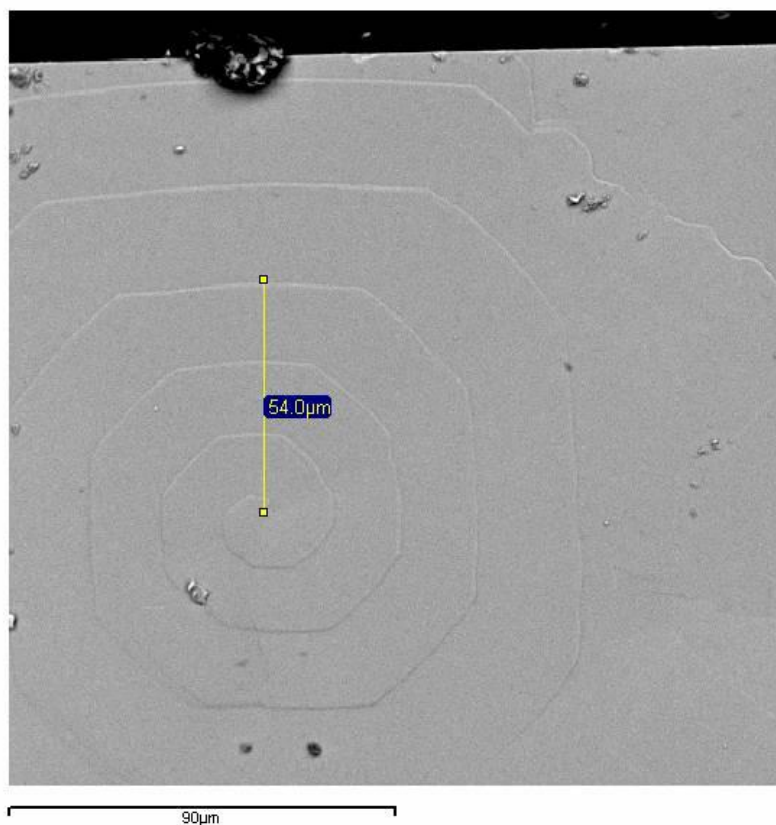


Figura 69 - Medida - 2 da espiral com $54\mu\text{m}$, aumento de 500 vezes.

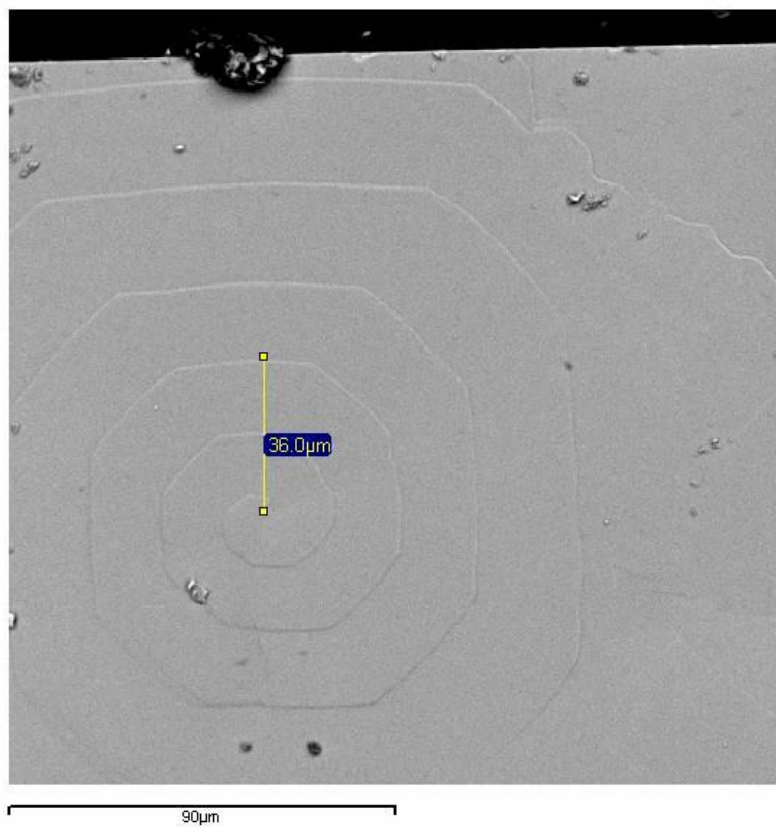


Figura 70 - Medida - 3 da espiral com $36\mu\text{m}$, aumento de 500 vezes.

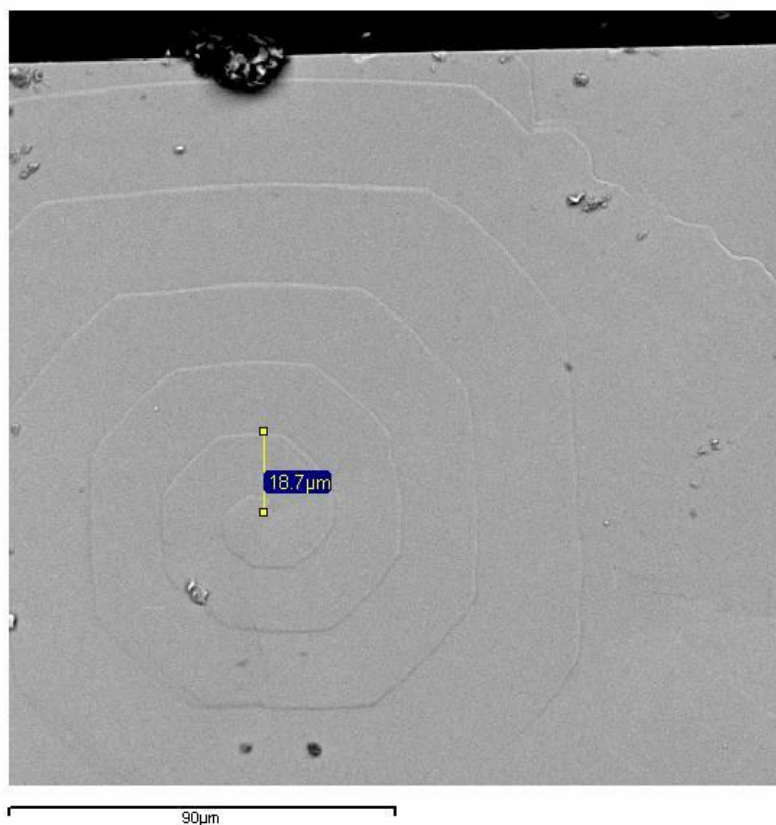


Figura 71 - Medida - 4 da espiral com $18,7\mu\text{m}$, aumento de 500 vezes.

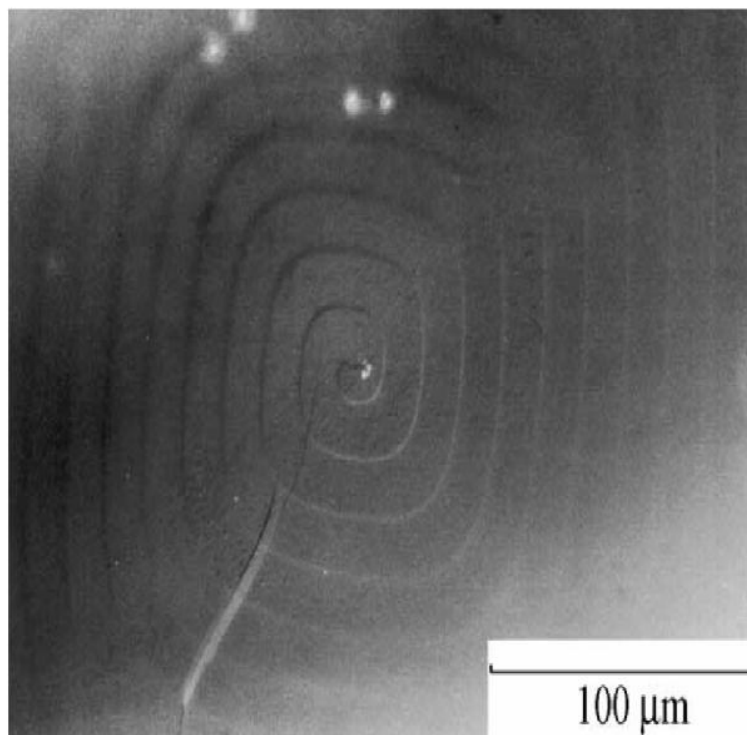


Figura 72 – Imagem retira da referência [70] mostrando um cristal com crescimento em espiral.

Rampa 3:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1000°C permanecendo assim durante 12 horas. A partir da temperatura de 1000°C iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de 4°C/h (0,067°C/min.) até atingir a temperatura de 820°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min. até atingir a temperatura ambiente.

A Fig. 73 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

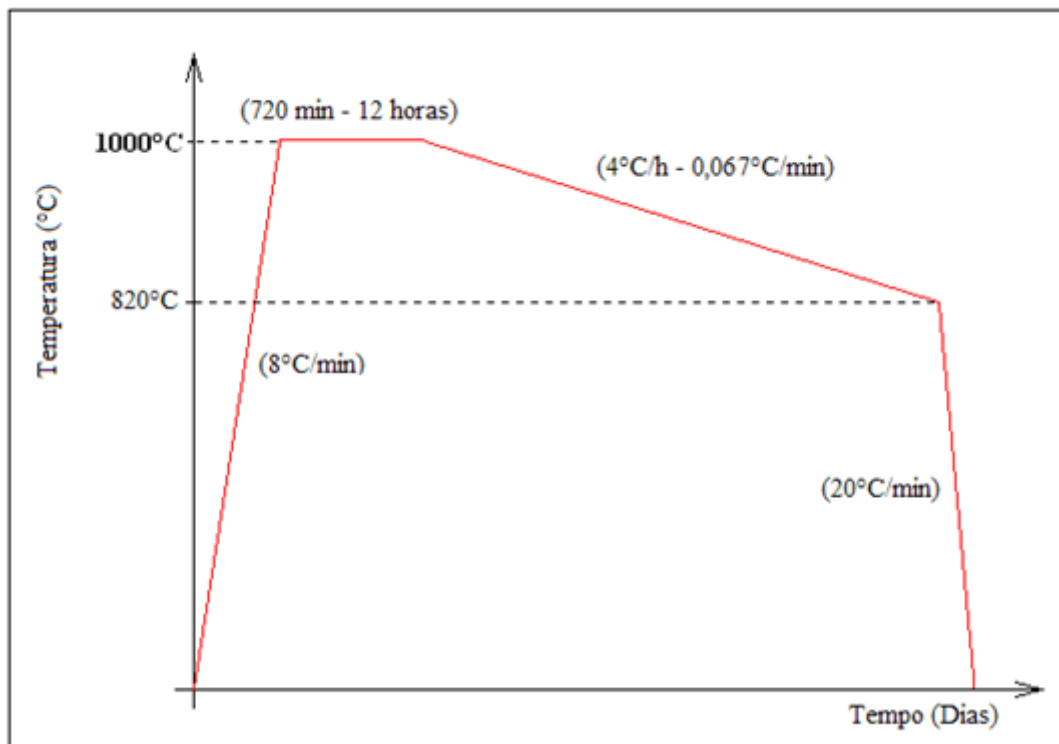


Figura 73 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 3.

Rampa 4:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 12 horas. A partir da temperatura de 1030°C iniciou-se a parte de resfriamento realizada a uma taxa de 4°C/h (0,067°C/min.) até atingir a temperatura de 820°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min. até atingir a temperatura ambiente.

A Fig. 74 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

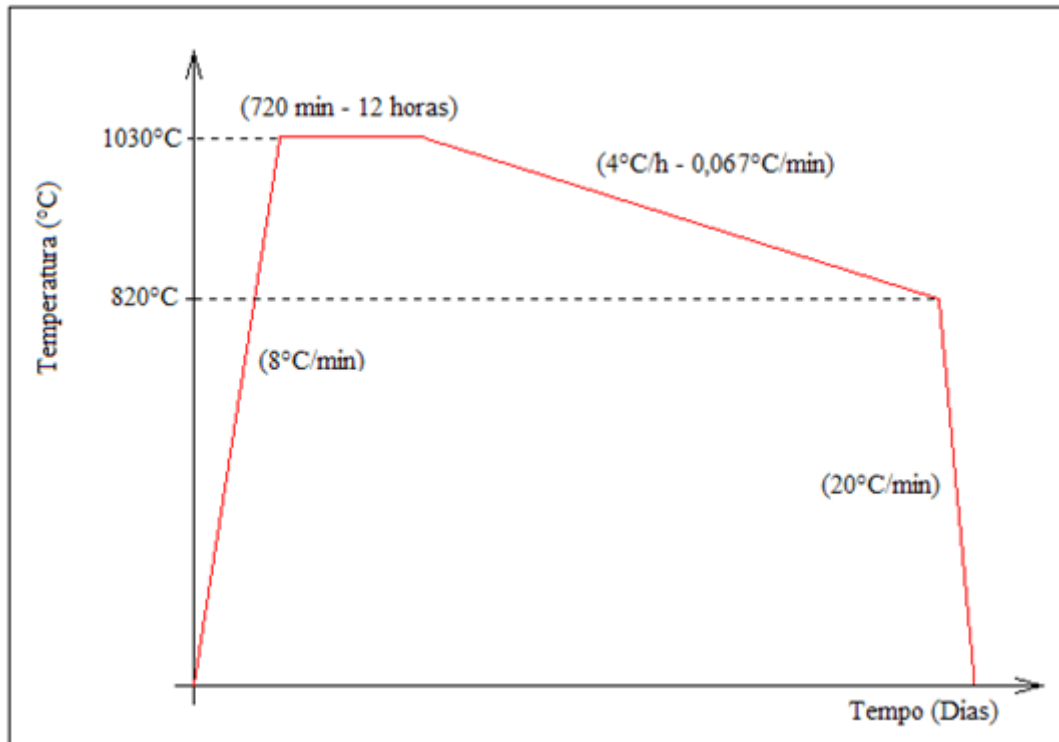


Figura 74 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 4.

As amostras que apresentaram maior tamanho foram as crescidas em cadinhos de Al_2O_3 . A melhor taxa de resfriamento encontrada foi de 4°C/h seguindo a rampa 4. Os cristais obtidos foram separados do fluxo com um tamanho médio maior de 3 mm.

A seguir é mostrado (Fig. 75) uma imagem de FEG com as respectivas medidas de um cristal com $x = 0,50$ crescido em um cadinho de alumina.

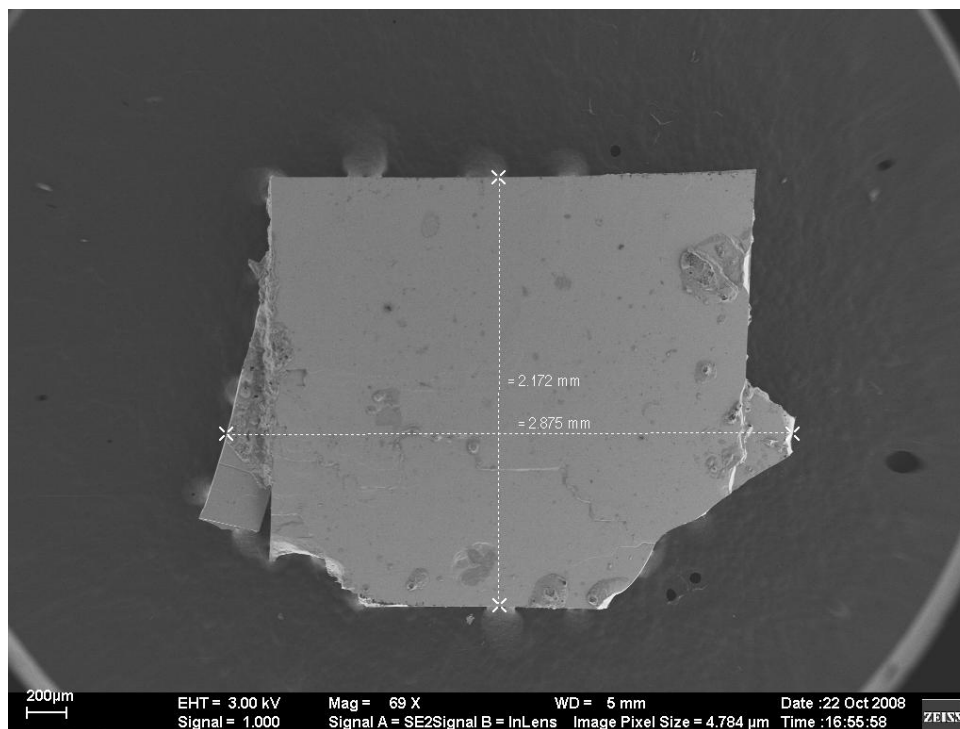


Figura 75 - imagem com aumento de 69 vezes obtida pelo FEG de um cristal com dopagem de Praseodímio de $x = 0,50$ crescido em cadinho de Al_2O_3 , com as respectivas medidas.

7.1.4 Amostra de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $x = 0,75$

Para a concentração de $x = 0,75$ de Praseodímio foi confeccionada uma amostra em cadinho de Al_2O_3 . Onde na primeira tentativa foram obtidos cristais grandes e de boa qualidade caracterizados primeiramente com difração de Raios – X e MEV com EDX.

As quantidades de reagentes utilizados na preparação do pó precursor seguindo a estequiometria 1:6:18 são mostradas na Tabela 6.

Reagente	Massa (g)
Pr_6O_{11}	0,2313
Y_2O_3	0,0511
BaCO_3	2,1452
CuO	2,5942
Total (g)	5,0219

Tabela 6 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $x = 0,75$.

Rampa de crescimento dos cristais

Durante o processo de crescimento desses cristais o gás utilizado foi Argônio com 99,9% de pureza, dessa forma foi criada uma atmosfera inerte, não influenciando na estrutura cristalina durante a formação dos cristais. A rampa de aquecimento seguida no crescimento dos cristais dessa concentração está descrita a seguir.

Rampa

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 12 horas. Em seguida iniciou-se a parte de resfriamento onde se dá o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de 4°C/h (0,067°C/min) até atingir a temperatura de 820°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min até atingir a temperatura ambiente. Em seguida os cristais identificados e retirados do fluxo.

A Fig. 76 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

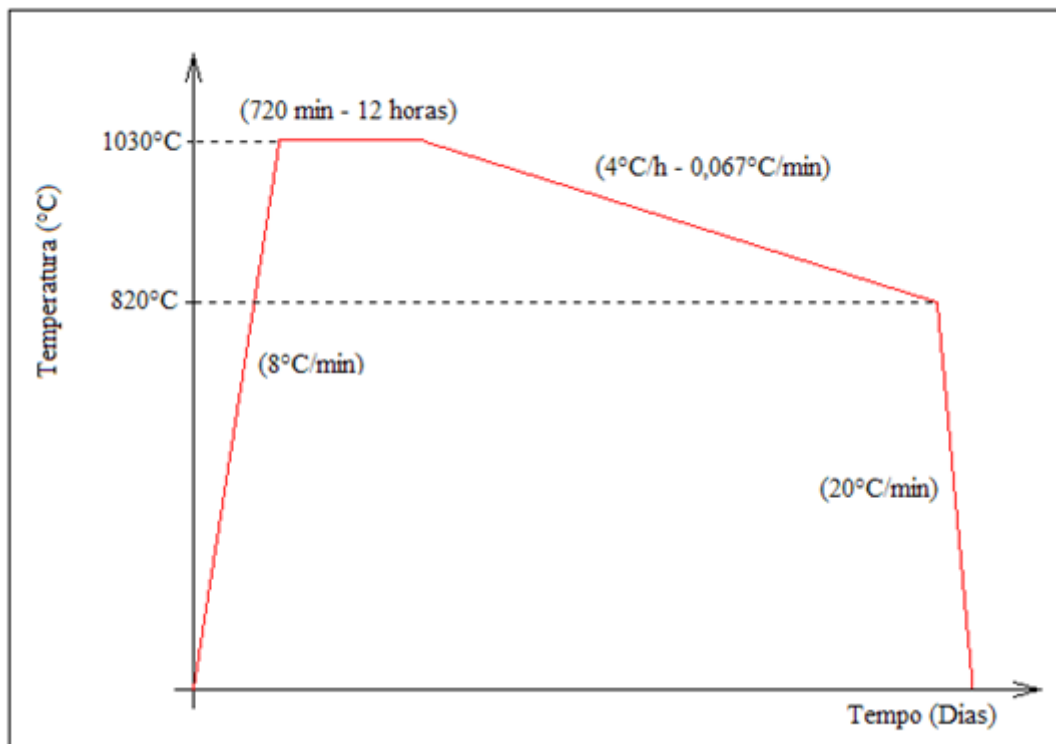


Figura 76 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa utilizada.

Os cristais obtidos nessa concentração foram crescidos em cadinho de Al_2O_3 com a taxa de $4^{\circ}\text{C}/\text{h}$ e apresentaram tamanhos médios de 1,5mm.

A seguir é mostrado (Fig. 77) uma imagem de FEG com as respectivas medidas de um cristal com $x = 0,75$ crescido em um cadinho de Al_2O_3 .

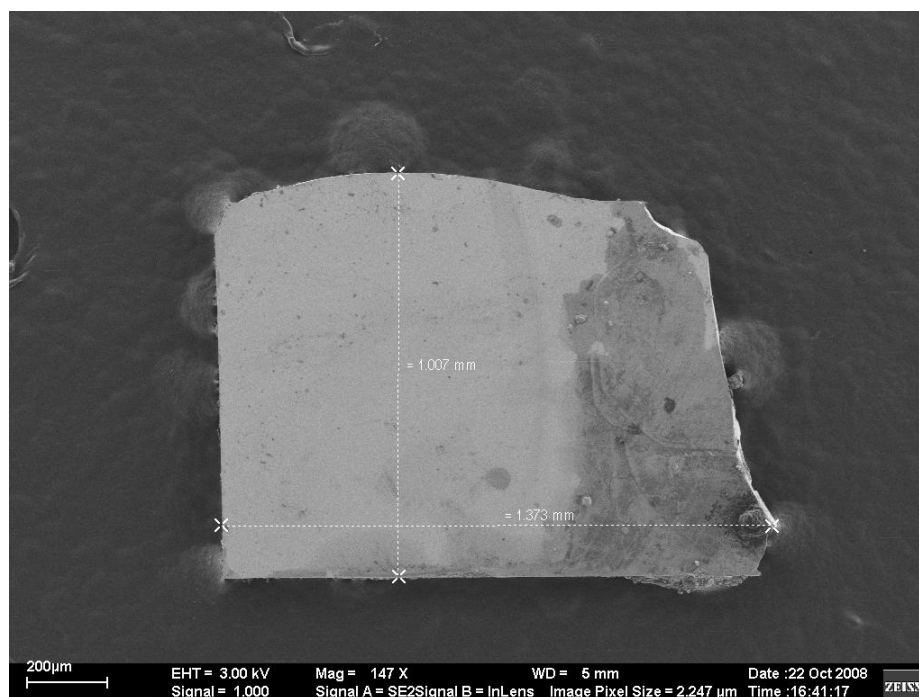


Figura 77 - Imagem com aumento de 147 vezes obtida pelo FEG de um cristal com dopagem de Praseodímio de $x = 0,75$ crescido em cadinho de Al_2O_3 , com as respectivas medidas.

7.1.5 Amostra de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x \text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $x = 1$

Para as amostras de Praseodímio puro, ou seja, $x = 1$ em $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x \text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})$, foram confeccionados cristais nos três tipos de cadinhos, de estanho, alumina e Zircônia-Céria onde neste último não foi possível obter cristais. As quantidades de reagentes utilizados na preparação dos pós precursores foram exatamente iguais em todas as amostras dessa dopagem e são mostradas na Tabela 7.

Reagente	Massa (g)
Pr_6O_{11}	0,3066
BaCO_3	2,1326
CuO	2,5790
Total (g)	5,0183

Tabela 7 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x \text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $x = 1$.

Os pós precursores foram preparados tanto pelo método de Pechini quanto pelo método mecano-químico.

Rampa de crescimento dos cristais

Para o crescimento desses cristais foram seguidos seis tipos de rampas com diferentes temperaturas para os patamares para a fusão dos óxidos e diferentes taxas de resfriamentos. As taxas de resfriamentos testadas para o crescimento desses cristais foram de 1°C/h, 4°C/h, 5°C/h, 8°C/h, 10°C/h e 12°C/h. Os cristais maiores foram obtidos nos cadinhos de Al₂O₃ seguindo a rampa 3 e SnO₂ seguindo a rampa 2, que obtiveram tamanhos em torno de 2mm.

Os seis tipos de rampas utilizadas para crescimento dos cristais com $x = 1$ são descritos a seguir.

Rampa 1:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 20 horas. Em seguida a temperatura foi diminuída até a 1010°C para dar início a etapa de crescimento dos cristais, a taxa de resfriamento dessa etapa foi de 1°C/min. Logo atingida à temperatura de 1010°C iniciou-se a parte de resfriamento onde se dá o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de 1°C/h (0,017°C/min) até atingir a temperatura de 900°C. Uma segunda rampa, ainda na etapa de crescimento dos cristais, seguiu uma queda mais rápida para evitar formação de fases indesejadas, a taxa de resfriamento nessa parte da curva de aquecimento foi de 5°C/min até atingir a temperatura de 680°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 30°C/min até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 78 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

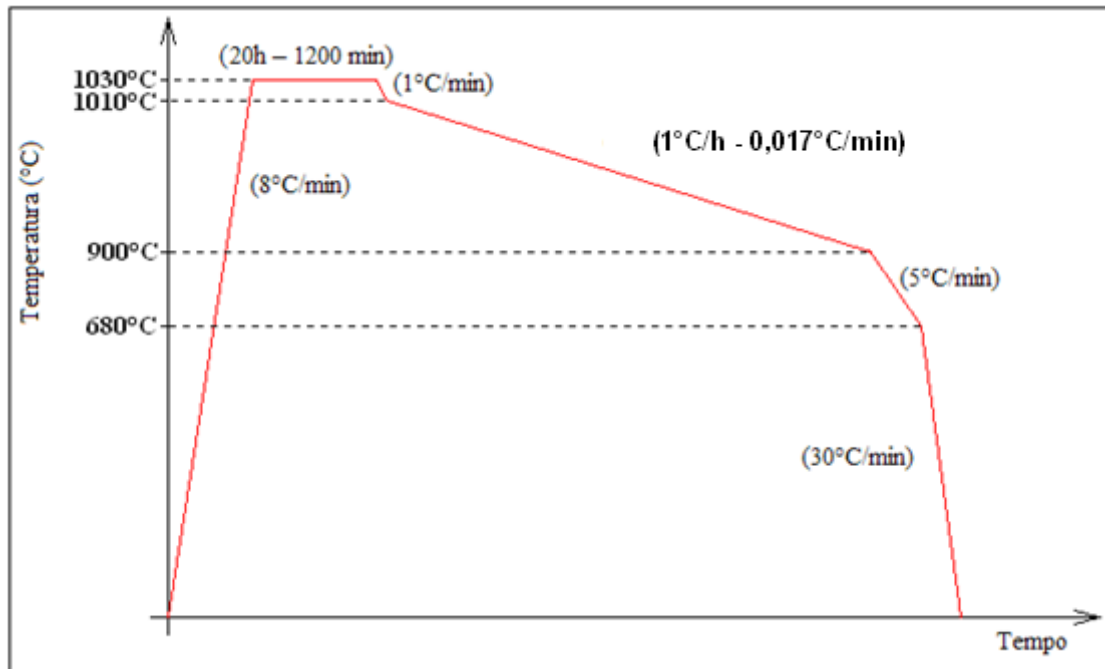


Figura 78 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 1.

Rampa 2:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C , a temperatura foi elevada a uma taxa de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura de 1020°C permanecendo assim durante 12 horas. Em seguida a temperatura foi diminuída até a 1010°C para dar início a etapa de crescimento dos cristais, a taxa de resfriamento dessa etapa foi de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Logo atingida à temperatura de 1010°C iniciou-se a parte de resfriamento onde se dá o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de $4^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ($0,067^{\circ}\text{C}/\text{min}$.) até atingir a temperatura de 820°C . Logo a temperatura foi resfriada a taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 79 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

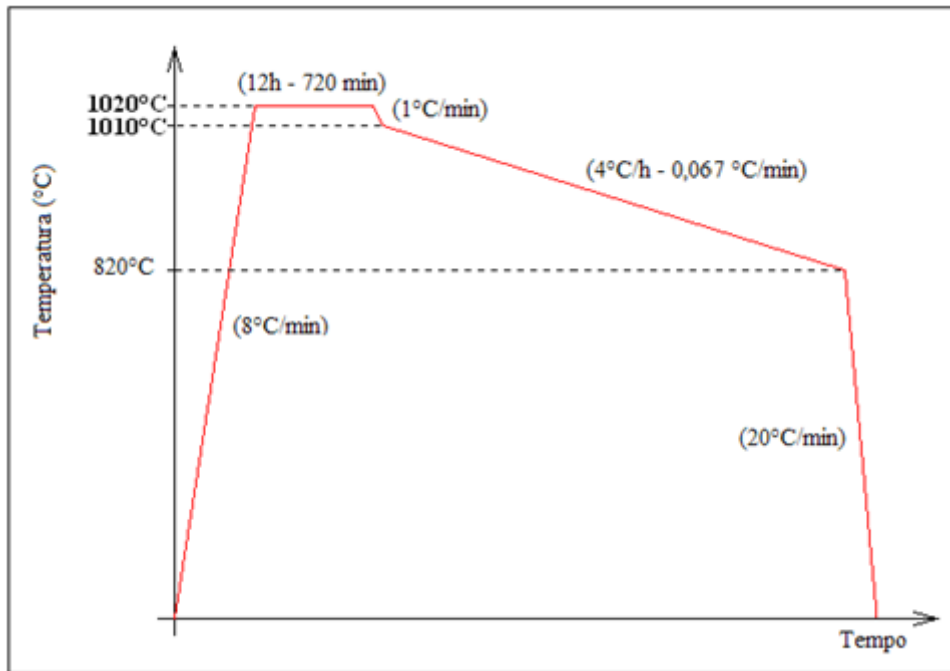


Figura 79 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 2.

Rampa 3:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1020°C permanecendo assim durante 12 horas. A partir da temperatura de 1010°C iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de 5°C/h (0,083°C/min.) até atingir a temperatura de 820°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min. até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 80 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

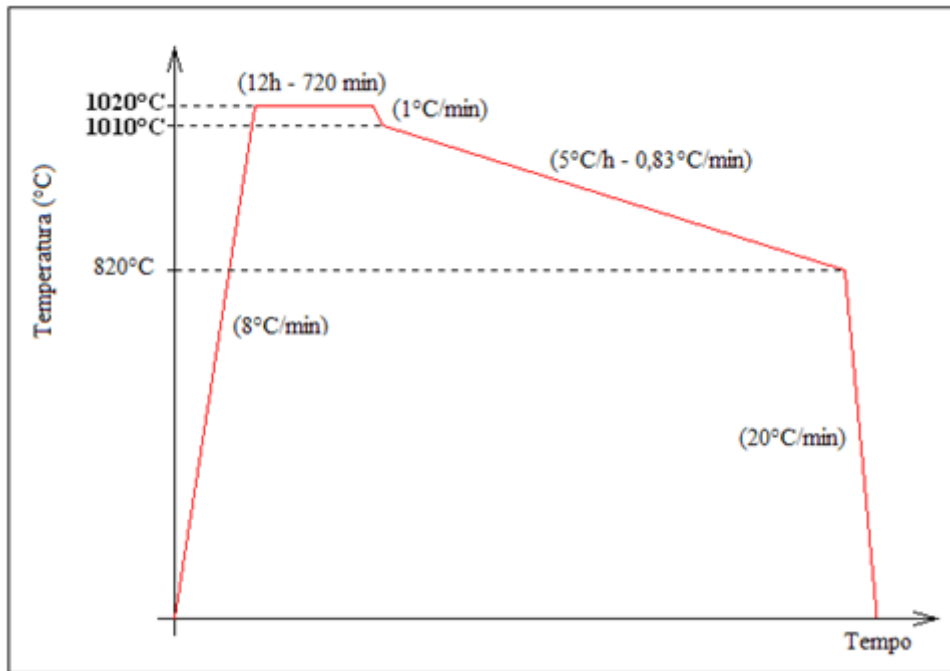


Figura 80 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 3.

Rampa 4:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 15 horas. A partir da temperatura de 1030°C iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de 8°C/h (0,13°C/min.) até atingir a temperatura de 820°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min. até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 81 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

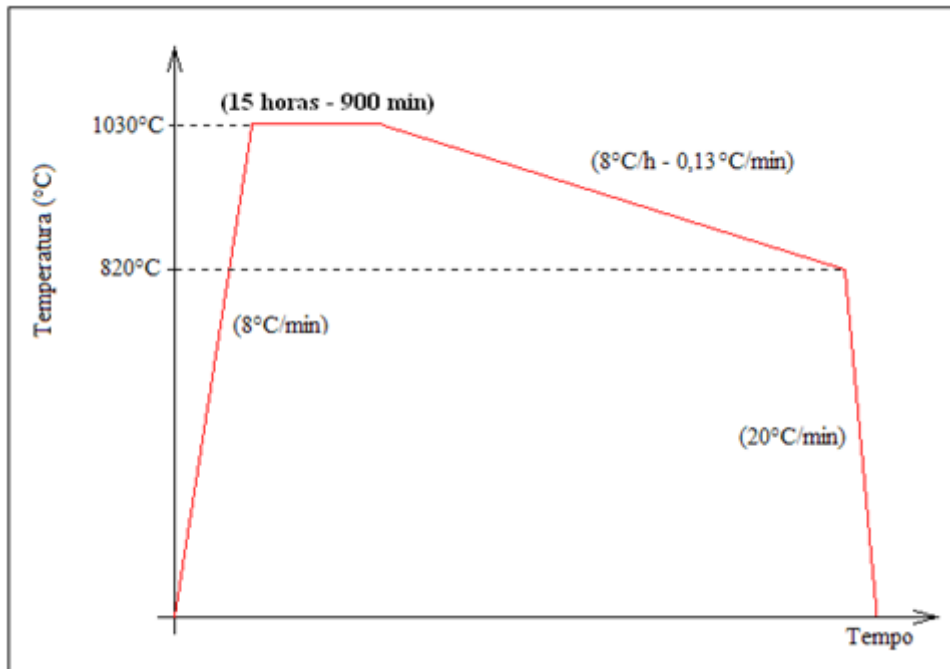


Figura 81 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 4.

Rampa 5:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 15 horas. A partir da temperatura de 1030°C iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de 10°C/h (0,16°C/min.) até atingir a temperatura de 820°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min. até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 82 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

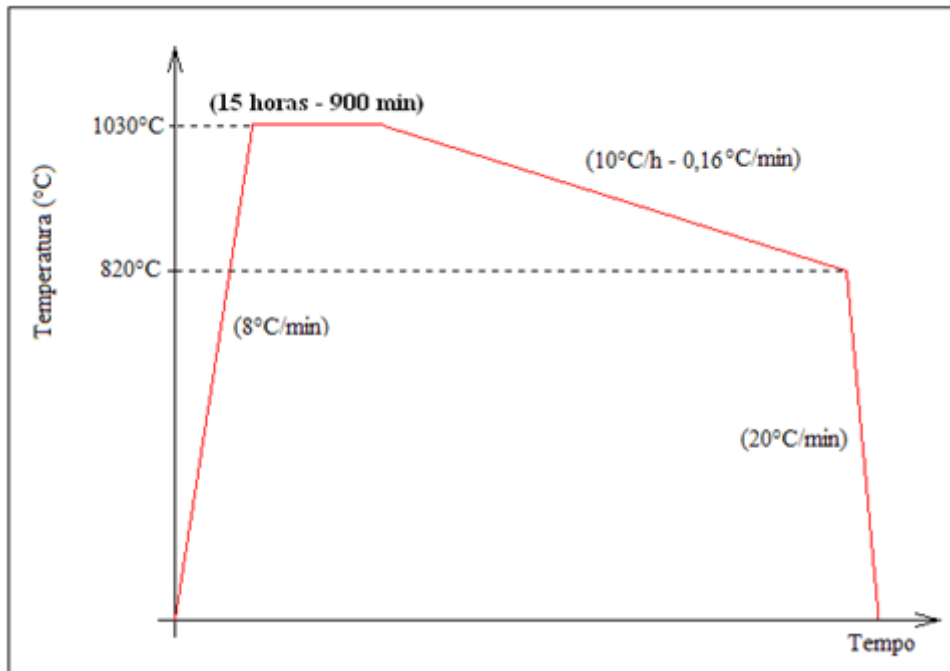


Figura 82 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 5.

Rampa 6:

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C, a temperatura foi elevada a uma taxa de 8°C/min. até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 15 horas. A partir da temperatura de 1030°C iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de 12°C/h (0,2°C/min.) até atingir a temperatura de 820°C. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de 20°C/min. até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 83 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

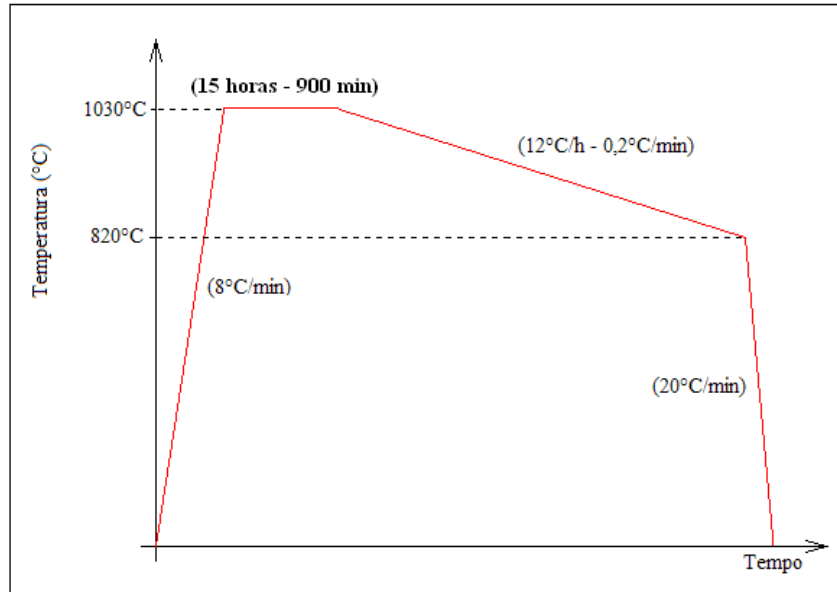


Figura 83 – Rampa de aquecimento do tipo de rampa 6.

A seguir é mostrado (Fig. 84) uma imagem de FEG com as respectivas medidas de um cristal com $x = 1$ crescido em um cadinho de óxido de estanho.

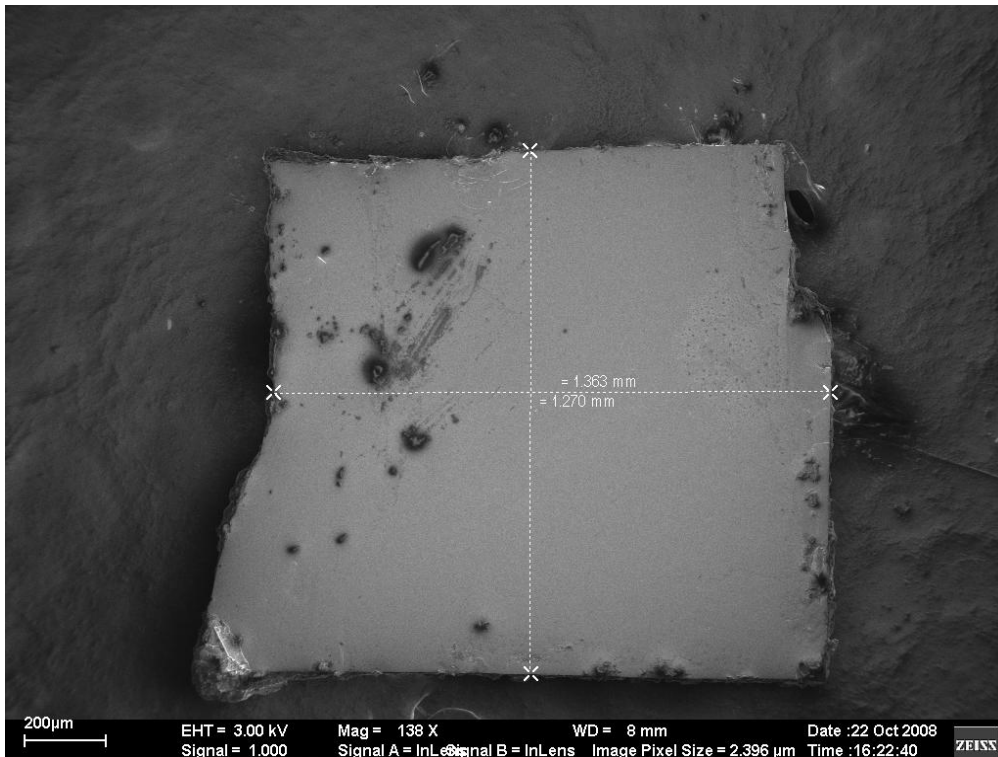


Figura 84 - imagem com aumento de 138 vezes obtida pelo FEG de um cristal com dopagem de Praseodímio de $x = 1$ crescido em cadinho de óxido de estanho, com as respectivas medidas.

7.2 As amostras com dopagens de (Fe, Ga, Ni e Zn)

Após a série de dopagem com Praseodímio completa se iniciou a etapa de síntese de dopagem com os elementos Fe, Ga, Ni e Zn.

A quantidade dos elementos que foram substituídos na estequiometria inicial, em relação à quantidade de Cu, foi baseada na referência (60). A quantidade inicial da estequiometria sempre seguiu a relação 1:6:18 para obter monocristais na estequiometria 1:2:3.

Devido ao que foi discutido na seção 4.1 foi decidido que as amostras a serem dopadas eram as que se encontravam entre as Regiões I e II mostradas na Fig. 44. Então todas as dopagens foram realizadas nas amostras com concentração $x = 0,50$ de Praseodímio.

O cálculo das dopagens foi realizado com a ajuda de uma planilha feita em Excel calculando-se a quantidade M que substituíria a quantidade inicial de Cu no pó precursor.

A preparação do pó precursor de todas as amostras foi realizada seguindo o método mecano-químico. Os reagentes utilizados foram:

- Para dopagem com Fe: Fe_2O_3 (Óxido de Ferro III) Sigma – Aldrich 99,9% de pureza.
- Para dopagem com Ga: Ga_2O_3 (Óxido de Gálio III) Sigma – Aldrich 99,99% de pureza.
- Para dopagem com Ni: Ni_2O_3 (Óxido de Níquel II) Sigma – Aldrich 99,9% de pureza.
- Para dopagem com Zn: ZnO (Óxido de Zinco) Sigma – Aldrich 99,9% de pureza.

O processo de crescimento dos monocristais de todas as amostras com as dopagens se deu em atmosfera de argônio e as rampas de aquecimento utilizadas foram diferentes e serão descritas a seguir.

7.2.1 Amostra de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2(\text{Zn}_y\text{Cu}_{3-y})\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$

A quantidade estequiométrica final desejada nos monocristais seguindo a relação 1:2:3 é de $y = 0,05$, porém o pó precursor inicial segue a estequiometria 1:6:18, ou seja, a quantidade de Cu presente na estequiometria inicial do pó precursor é 6 vezes maior que a quantidade final desejada. Por esse motivo, como se deseja fabricar cristais com concentração, por exemplo, de Zn valendo $y = 0,05$, como citada na referência (60), a quantidade inicial adicionada no pó precursor foi 6 vezes maior, ou seja, $y = 0,30$ diminuindo assim proporcionalmente a quantidade de Cu presente no pó precursor que passou a ter um valor igual a $\text{Cu}_{17,70}$ e não Cu_{18} como nas amostras sem dopagem.

As quantidades de reagentes utilizadas para obtenção do pó precursor é mostrada na Tabela 8.

Reagente	Massa (g)
Pr_6O_{11}	0,1550
Y_2O_3	0,1028
BaCO_3	2,1574
CuO	2,5654
ZnO	0,0445
Total =	5,0253

Tabela 8 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2(\text{M}_y\text{Cu}_{3-y})\text{O}_{7-\delta}$ com $\text{M} = \text{Zn}$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$.

A quantidade de pó precursor utilizada para o crescimento dos monocristais foi de 4 g e o cadinho utilizado foi de Al_2O_3 .

Rampa de crescimento dos cristais com dopagem de Zn

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C , a temperatura foi elevada a uma taxa de $8^\circ\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 12 horas. A partir da temperatura de 1030°C iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ ($0,083^\circ\text{C}/\text{min}$.) até atingir a temperatura de 820°C . Logo a temperatura foi resfriada a taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura.

A Fig. 85 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

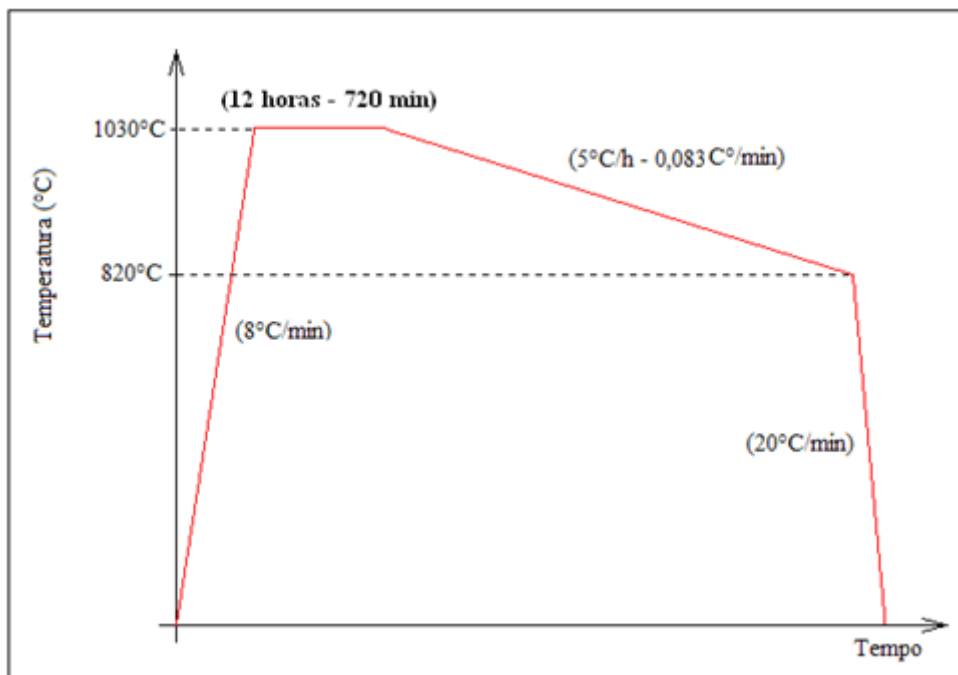


Figura 85 – Rampa de aquecimento utilizada para crescimento dos monocristais dopados com Zn.

7.2.2 Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Ga_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$

Para fabricação da amostra com dopagem de Ga a concentração também foi definida como $y = 0,30$ na estequiometria inicial do pó precursor de 1:6:18 ou $y = 0,05$ na estequiometria final dos monocristais 1:2:3.

As quantidades de reagentes utilizadas para obtenção do pó precursor é mostrada na Tabela 9.

Reagente	Massa (g)
Pr_6O_{11}	0,1550
Y_2O_3	0,1028
$BaCO_3$	2,1561
CuO	2,5639
Ga_2O_3	0,0512
Total =	5,0290

Tabela 9 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(M_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$ com $M = Ga$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$.

A quantidade de pó precursor utilizada para o crescimento dos monocristais foi de 4 g e o cadinho utilizado foi de Al_2O_3 .

Rampa de crescimento dos cristais com dopagem de Ga

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de $30^\circ C$, a temperatura foi elevada a uma taxa de $8^\circ C/min$. até atingir a temperatura de $1030^\circ C$ permanecendo assim durante 12 horas. A partir da temperatura de $1030^\circ C$ iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de $4^\circ C/h$ ($0,067^\circ C/min$.) até atingir a temperatura de $820^\circ C$. Logo a temperatura foi resfriada a taxa de $20^\circ C/min$. até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 86 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

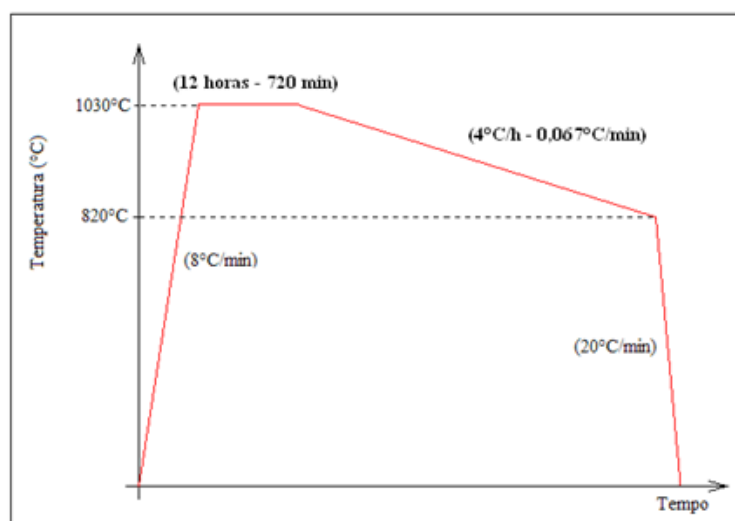


Figura 86 – Rampa de aquecimento utilizada para crescimento dos monocristais dopados com Ga.

7.2.3 Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Ni_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$

Para fabricação da amostra com dopagem de Ni a concentração também foi definida como $y = 0,30$ na estequiometria inicial do pó precursor de 1:6:18 ou $y = 0,05$ na estequiometria final dos monocristais 1:2:3.

As quantidades de reagentes utilizadas para obtenção do pó precursor é mostrada na Tabela 10.

Reagentes	Massa (g)
Pr_6O_{11}	0,1552
Y_2O_3	0,1029
$BaCO_3$	2,1593
CuO	2,5678
NiO	0,0408
Total (g) =	5,0262

Tabela 10 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(M_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$ com $M = Ni$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$.

A quantidade de pó precursor utilizada para o crescimento dos monocristais foi de 4 g e o cadinho utilizado foi de Al_2O_3 .

Rampa de crescimento dos cristais com dopagem de Ni

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C , a temperatura foi elevada a uma taxa de $8^\circ\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 12 horas. A partir da temperatura de 1030°C iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ ($0,083^\circ\text{C}/\text{min}$.) até atingir a temperatura de 820°C . Logo a temperatura foi resfriada a taxa de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 87 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

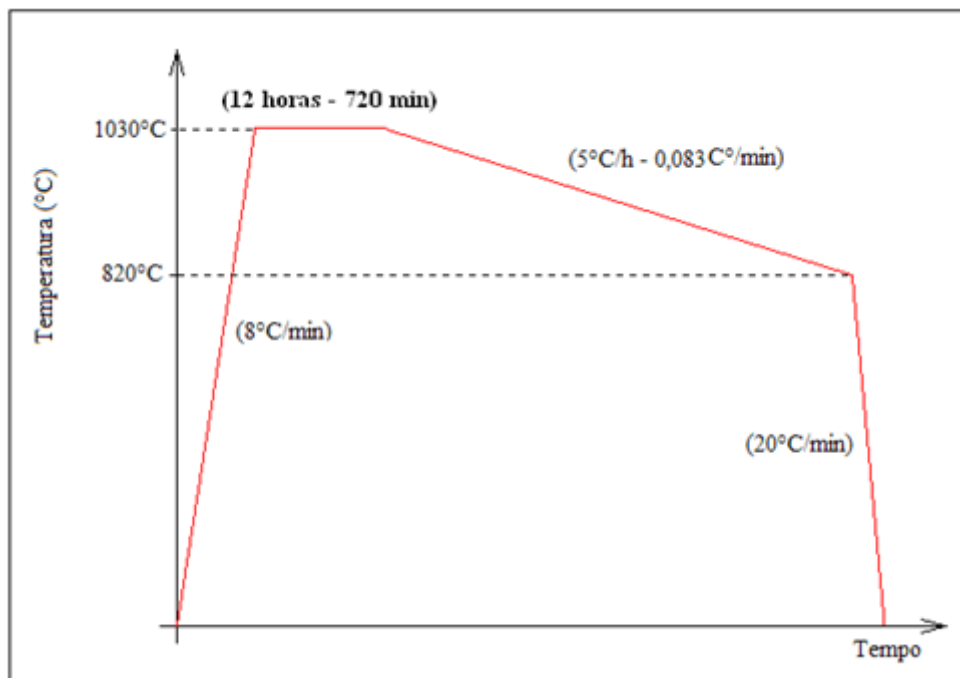


Figura 87 – Rampa de aquecimento utilizada para crescimento dos monocristais dopados com Ni.

7.2.4 Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Fe_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,025$

Para a dopagem com Fe foi crescida uma amostra com dopagem escolhida como sendo $y = 0,15$ na estequiometria inicial do pó precursor de 1:6:18. O fato de ser adicionada essa quantidade, diferente em comparação com as outras dopagens é que na referência (60) foi testada uma quantidade de $y = 0,30$ para estequiometria inicial 1:6:18 para dopagens em cristais de YBCO e não foram encontradas fases supercondutoras, pelo menos até 9K. Dessa forma foi decidido que essa dopagem seria feita com a metade do valor usado nas outras dopagens. Porém, não foi possível formar a fase dos cristais então se fabricou outra amostra usando com $y = 0,30$ que foram usados para as medidas posteriormente.

As quantidades de reagentes utilizadas para obtenção do pó precursor é mostrada na Tabela 11.

Reagentes	Massa(g)
Pr_6O_{11}	0,1552
Y_2O_3	0,1029
$BaCO_3$	2,1590
CuO	2,5892
Fe_2O_3	0,0218
Total (g) =	5,0283

Tabela 11 - Quantidade de reagentes utilizados para a preparação do pó precursor nos cristais de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(M_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$ com $M = Fe$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$.

A quantidade de pó precursor utilizada para o crescimento dos monocristais foi de 4 g e o cadinho utilizado foi de Al_2O_3 .

Rampa de crescimento dos cristais com dopagem de Fe

Iniciando-se a temperatura ambiente, em torno de 30°C , a temperatura foi elevada a uma taxa de $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura de 1030°C permanecendo assim durante 12 horas. A partir da temperatura de 1030°C iniciou-se a parte de resfriamento para o crescimento dos cristais que para isso foi realizada a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ($0,083^{\circ}\text{C}/\text{min}$.) até atingir a temperatura de 820°C . Logo a temperatura foi resfriada a taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. até atingir a temperatura ambiente onde o cadinho é retirado do forno e levado para a etapa de identificação e retirada dos cristais.

A Fig. 88 mostra a rampa de aquecimento descrita anteriormente.

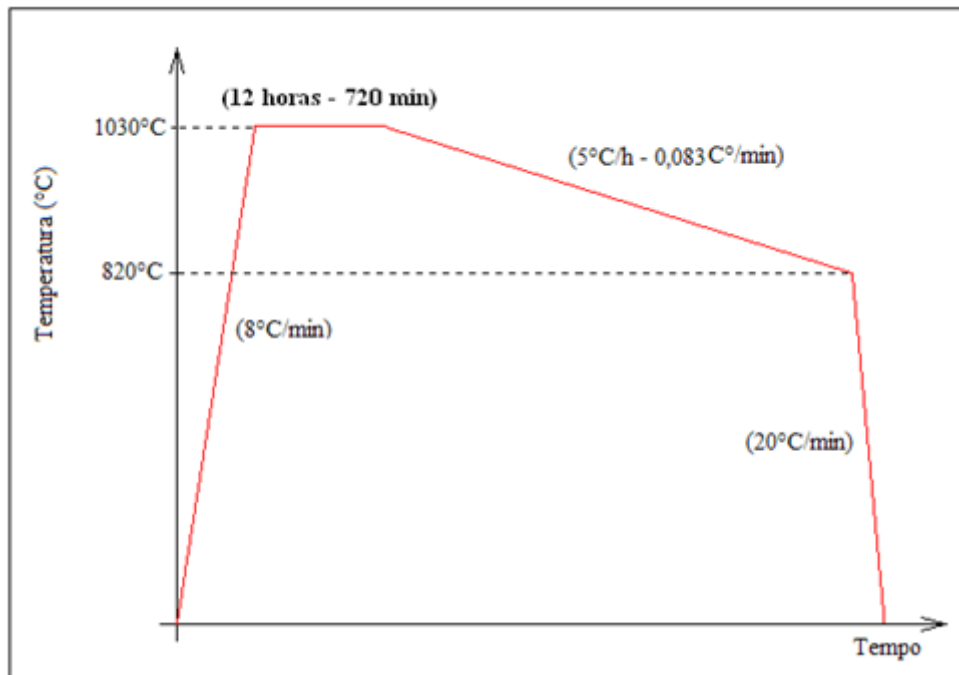


Figura 88 – Rampa de aquecimento utilizada para crescimento dos monocristais dopados com Fe.

8 Resultados e discussões

Para a caracterização estrutural das amostras foram realizadas medidas de difração de raios-X, MEV com EDX.

A seguir são apresentadas a medidas de caracterização realizadas em todas as amostras na seguinte ordem:

- Difração de Raios – X.
- MEV com EDX.
- Caracterizações magnéticas.

8.1 Difração de Raios – X

Todos os resultados de DRX de todas as amostras foram analisados utilizando programa Crystallographica Search-Match onde foram comparados com os padrões existentes no mesmo verificando assim a fases presentes na amostra.

8.1.1 Discussões dos resultados de raios-X

Quando se fixaram os cristais nos porta amostras sempre se tomou o cuidado de serem colocados com o eixo cristalográfico c perpendicular a face do porta amostra. Desta forma os picos presentes nos difratogramas de raios-x sempre apresentam a forma [00Z]. Desta forma percebe-se que não se formaram cristais desordenadamente, pois se existissem cristais dispostos de forma aleatória apareceriam os picos correspondentes a todos os planos.

A partir da análise dos gráficos obtidos percebe-se que os picos estão bem definidos e estreitos caracterizando a formação de cristais mais puros, diferente, por exemplo, de amostras policristalinas, onde os picos apresentam larguras maiores.

Analisando os difratogramas e comparando-os com a base de dados dos padrões teóricos presentes no programa percebeu-se que as fases dos cristais, relativos a

variação da concentração de Pr, foram formadas. Já para todos os cristais dopados com os elementos Fe, Ga, Ni e Zn o mesmo não aconteceu, pois os cristais que formaram a fase foram os dopados com Fe e Zn. A amostra dopada com Ga não formou a fase bem como a amostra dopada com Ni onde se percebeu que os picos referentes aos elementos não estão presentes na amostra.

8.2 Caracterização por MEV - EDX

A seguir são apresentadas as medidas realizadas em todas as amostras utilizando o MEV - EDX. A seqüência das medidas apresenta primeiramente uma imagem ampliada mostrando a região onde foi realizada a análise da EDX em seguida é apresentado um espectro da medida. Também é mostrada uma tabela que quantifica em peso atômico e cada elemento presente na amostra.

Nesta seção são apresentadas as medidas de EDX referente à dopagem de Praseodímio variando de 0 até 1.

Amostra de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ em cadinho de alumina

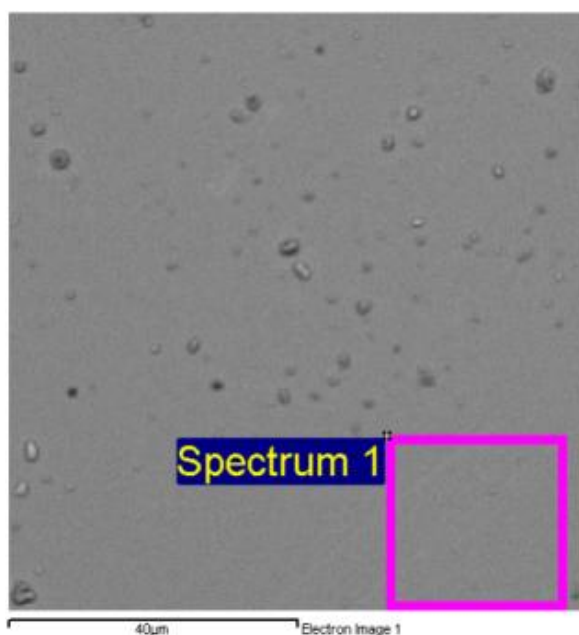


Figura 89 – Parte de um cristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com ampliação de 1000 vezes mostrando a região onde foi realizado o EDX, identificada pelo quadrado destacado e nomeada Spectrum 1.

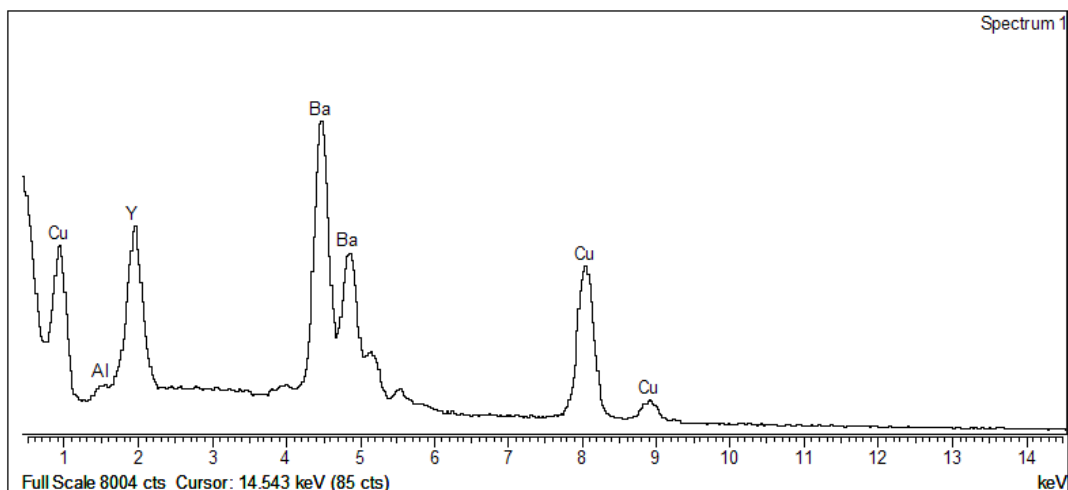


Figura 90 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Elemento	% Peso	% Atômica
Al K	0.89	3.04
Cu K	31.14	44.98
Y L	17.98	18.56
Ba L	49.99	33.41
Total	100.00	

Tabela 12 - Dados apresentados na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra.

Os dados mostrados indicam que existe uma pequena quantidade de alumínio presente na amostra. Os dados da tabela anterior mostram que a fase 1:2:3 dos monocristais foi formada.

Amostra de $Y_{0,75}Pr_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$



Figura 91 – Imagem obtida pelo MEV do cristal de $Y_{0,75}Pr_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com ampliação de 1000 vezes. A análise de EDX foi realizada em toda a área mostrada na imagem.

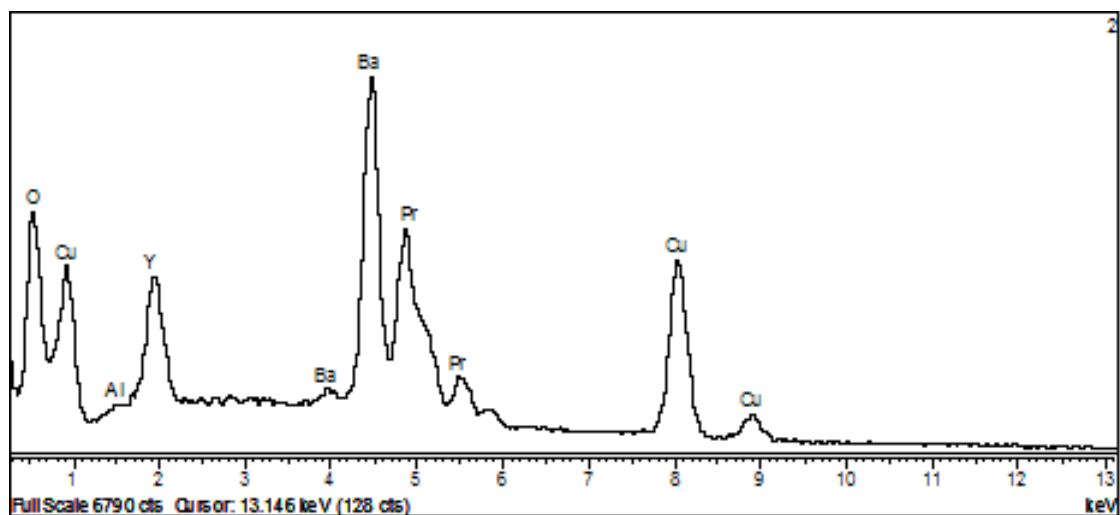


Figura 92 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $Y_{0,75}Pr_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Elemento	% Peso	% Atômica
O K	16.60	54.48
Al K	0.35	0.68
Cu K	25.24	21.35
Y L	9.47	5.59
Ba L	41.32	15.79
Pr L	7.02	2.11
Total	100.00	

Tabela 13 – Dados apresentados na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra de $Y_{0,75}Pr_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Os dados mostrados na Tabela 13 indicam que existe uma pequena quantidade de alumínio presente nas amostras, porém essa quantidade é considerada como uma pequena contaminação (0,3%). Os dados também mostram que a fase 1:2:3 dos monocristais está bem próxima da estequiometria final desejada.

Amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

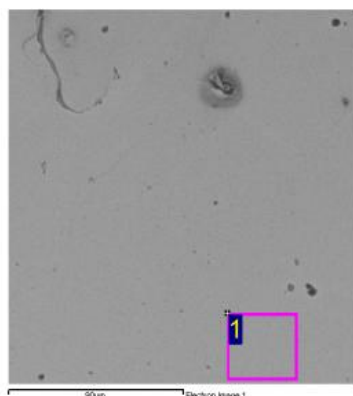


Figura 93 - Imagem do cristal de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com ampliação de 1000 vezes mostra a região 1 onde foi realizado o EDX.

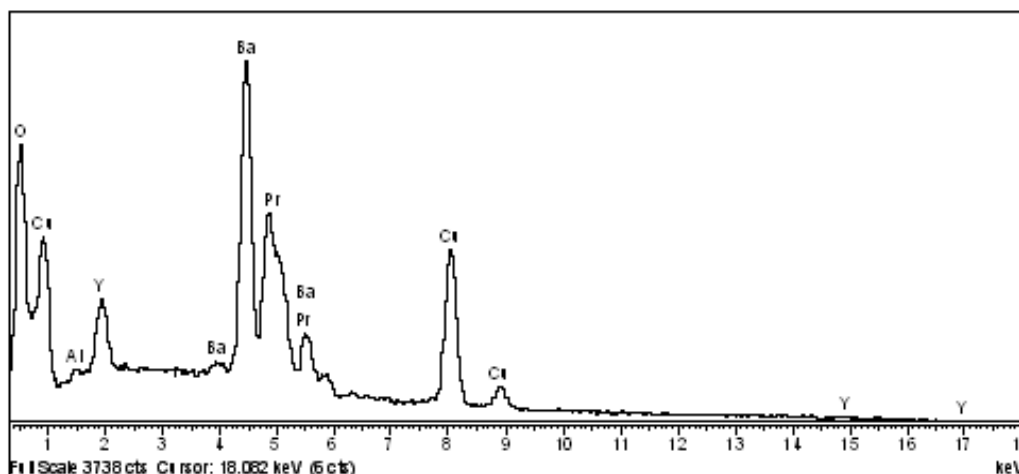


Figura 94 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{Pr}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Elemento	Peso	% Atômica
O K	22.78	54.18
Al K	1.09	1.82
Cu K	20.56	22.59
Y L	7.07	3.59
Ba L	36.91	14.11
Pr L	11.59	3.71
Total	100.00	

Tabela 14 - Tabela apresentada na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra

Os dados mostrados na tabela anterior indicam que existe uma pequena quantidade de alumínio presente nas amostras, porém essa quantidade é considerada como uma pequena contaminação, em torno de 1%. Os dados também mostram que a fase dos monocristais está próxima da desejada, ou seja, 1:2:3.

Amostra de $Y_{0,25}Pr_{0,75}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

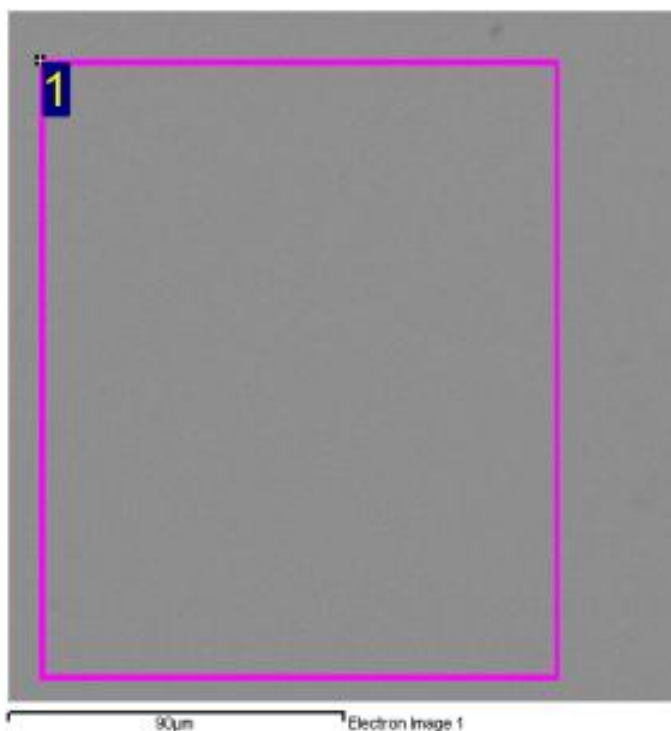


Figura 95 - Imagem do cristal de $Y_{0,25}Pr_{0,75}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com ampliação de 1000 vezes mostra a região 1 onde foi realizado o EDX.

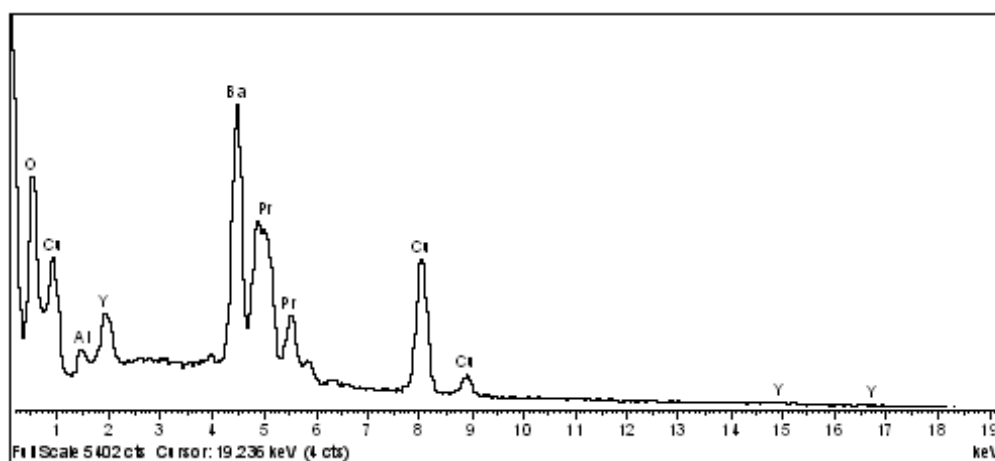


Figura 96 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $Y_{0,25}Pr_{0,75}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Elemento	Peso %	Atômica%
O K	16.68	55.44
Al K	1.39	1.71
Cu K	23.08	20.11
Y L	4.59	2.22
Ba L	38.23	14.94
Pr L	16.03	5.58
Totals	100.00	

Tabela 15 - Tabela apresentada na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra.

Os dados mostrados indicam que existe uma pequena quantidade de alumínio presente nas amostras, pouco mais de 1%. Os dados da tabela anterior mostram que a fase dos monocristais está bem próxima da desejada (1:2:3).

Amostra de $\text{Pr}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

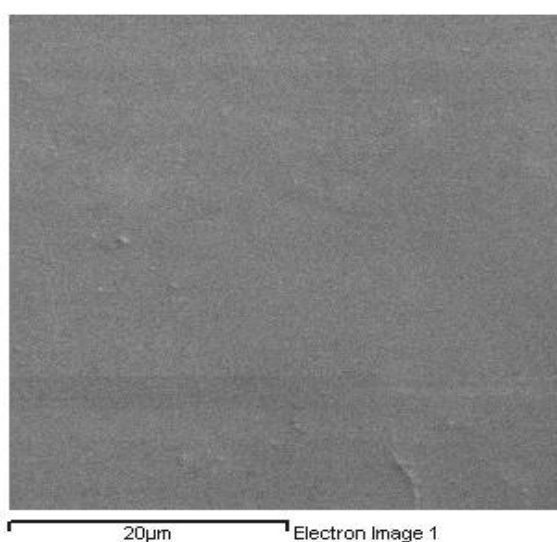


Figura 97 - Imagem de uma parte do cristal de Pr puro com ampliação de 1000 vezes mostra a região onde foi realizado o EDX.

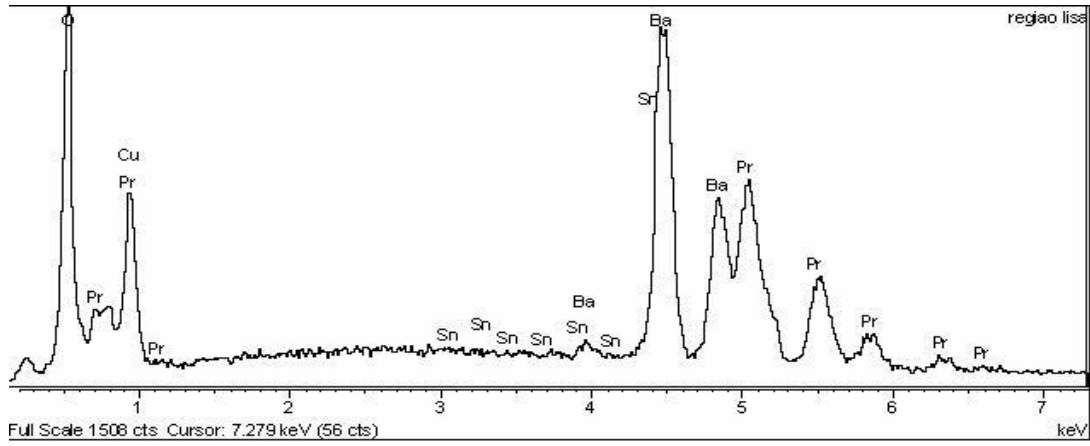


Figura 98 - Espectro da análise do MEV-EDX mostrando os elementos presentes na amostra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Elemento	Peso %	Atômica %
O K	16,81	56,17
Cu K	25,77	21,69
Pr L	20,31	7,71
Ba L	37,34	14,54
Sn L	-0,22	-0,10
Total	100.00	

Tabela 16 - Tabela apresentada na medida de EDX mostrando a percentagem em peso atômico dos elementos presentes na amostra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Os dados mostrados indicam que não existe presença de óxido de estanho nem manganês na amostra mostrando que a mesma ficou livre de possíveis contaminações devido a utilização do cadinho de SnO_2 . Os dados da Tabela 16 mostram que a fase dos monocristais está muito próxima de 1:2:3.

8.2.1 Discussões dos resultados de MEV-EDX

A partir dos resultados apresentados nesta seção conclui-se que as medidas realizadas por MEV – EDX mostram que quando se utilizaram cadinhos de Al_2O_3 os cristais ficaram contaminados com uma pequena quantidade de Al, mas em todos os resultados mostrados a quantidade sempre ficou em torno de 1%. Em todos os casos a amostra medida foi mapeada em diversas regiões sempre realizando o EDX em cada uma delas e a quantidade encontrada de Al nunca atingiu 2%, mesmo quando se aumentava o tempo de duração da medida. Um ponto importante a ser ressaltado é que para se realizar as medidas de MEV – EDX sempre foram utilizados porta amostras de alumínio e essas medidas, em alguns casos, podem indicar uma quantidade maior de alumínio presente na amostra [60]. Como as amostras são finas, com espessura da ordem de $100\mu\text{m}$, o feixe de elétrons de 20 kV é suficiente para atingir o substrato e interferir na análise.

Já, para a amostra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, crescida em cadinho de SnO_2 , os resultados de EDX mostram que não foram encontradas nenhuma quantidade de Sn ou Mn. Para essa amostra o EDX também foi realizado em diversas regiões para verificar a existência dos elementos citados e em nenhuma delas foi encontrada a presença desses elementos. Geralmente, o tempo de duração das medidas de EDX fica em torno de 150 segundos para cada região analisada, mas no caso dessa amostra o tempo foi aumentado para 300 segundos para que se verificasse com mais precisão a presença de todos os elementos presentes na mesma.

Outro dado importante que pode ser observado nas tabelas mostradas é que as fases finais dos cristais sempre formaram mais próximas possíveis das fases desejadas.

8.3 Caracterização por medidas magnéticas

A seguir são apresentadas as medidas magnéticas, suscetibilidade A.C. versus temperatura (χ_{AC} vs. T) e suscetibilidade A.C. versus campo A.C. aplicado (χ_{AC} vs. h_{AC}) realizadas em todos os cristais.

O campo magnético A.C. foi aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c da amostra (ou seja, perpendicular ao plano da mesma) com valores que variaram de 0,2 Oe a 1,5 Oe. Para cada amostra os campos foram escolhidos de acordo com as respostas das mesmas, e na maior parte das medidas responderam bem com o valor do campo igual a 1,2 Oe.

As frequências também foram escolhidas de acordo com as respostas de cada amostra e sempre eram fixadas onde melhor era obtido o sinal, porém, para a maior parte das amostras a frequência utilizada foi 32 kHz.

Em todas as curvas a barra de erro é menor que o tamanho do símbolo utilizado.

Amostra $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

A seguir são apresentadas as medidas de suscetibilidade magnética vs. temperatura para três amostras de YBCO crescidas em cadinhos de Al_2O_3 , ZrO_2CeO e SnO_2 respectivamente.

A Fig. 110 mostra a medida de suscetibilidade magnética vs. temperatura ($\chi_{AC}(T)$) realizada em um cristal de YBCO crescido em cadinho de alumina. Essa medida foi realizada na frequência de 32 kHz e em um campo aplicado A.C. de 0,4 Oe. Nessa figura também está indicada a temperatura de transição, onde a parte real (χ') se afasta do comportamento linear, acima da temperatura de transição, para uma queda brusca até o estado supercondutor completo, onde a suscetibilidade é igual a -1. Essa medida foi realizada com uma rampa de resfriamento com a taxa de 1,7 K/min onde se obteve uma temperatura crítica de 92,6 K.

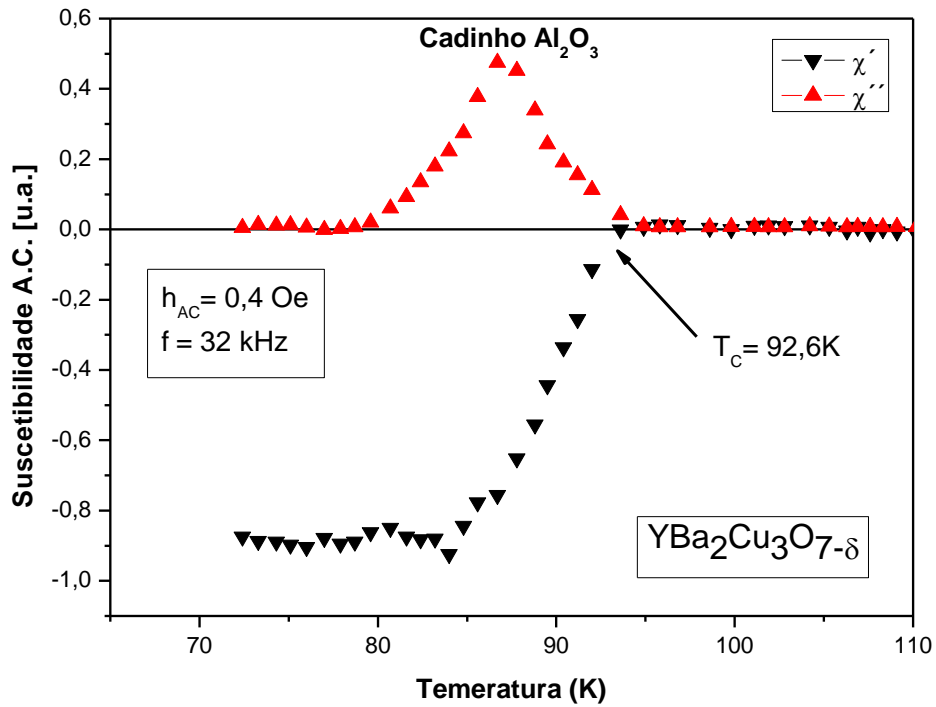


Figura 99 - χ_{AC} vs. T para a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3 .

Da Fig. 110 podemos afirmar que, tanto para o método de confecção dos cristais como para o de medida, os resultados estão em perfeita concordância com a literatura, pois a temperatura de transição está bem próxima a 93 K, como deveria se esperar.

Na Fig. 111 a seguir é apresentada a medida de suscetibilidade vs. temperatura também para uma amostra de YBCO, porém, crescida em cadinho de ZrO_2CeO . O valor do campo aplicado A.C. foi 1,2 Oe e a frequência de 32 kHz. A medida foi realizada com uma rampa de resfriamento com a taxa 1,2 K/min.

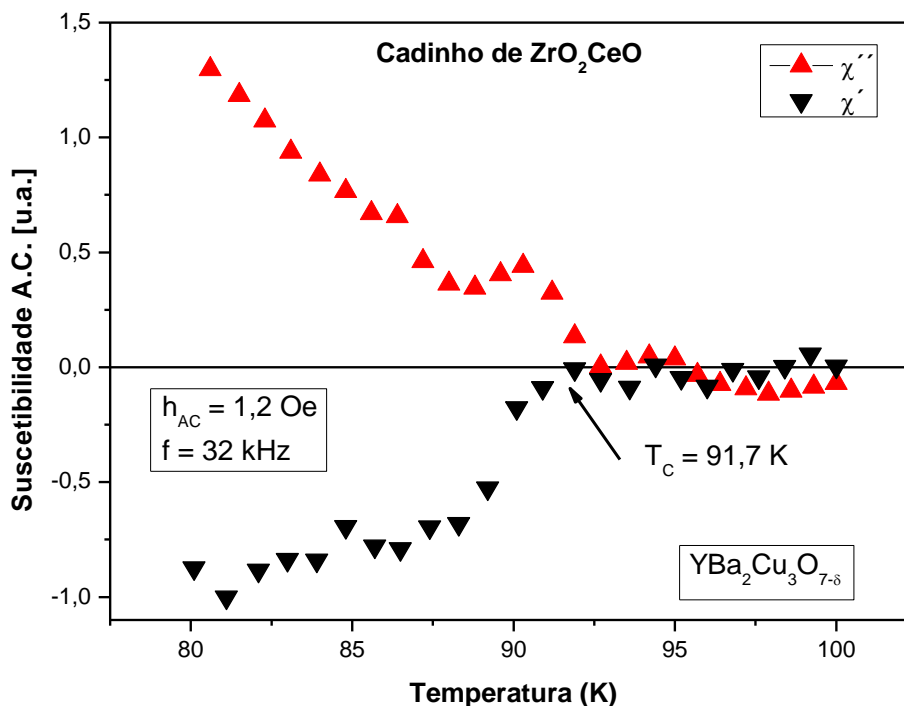


Figura 100 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de ZrO_2CeO .

O que se observa da Fig. 111 é que a temperatura de transição ficou pouco abaixo do que deveria se esperar para uma amostra de YBCO, pois deveria estar mais próxima de 93 K.

Na Fig. 112 está representada a medida de uma amostra de YBCO crescida em cadinho de SnO_2 onde o campo aplicado A.C. foi de 1,2 Oe e a frequência de 32 kHz. A medida foi realizada em uma rampa de resfriamento com a taxa 1,3 K/min.

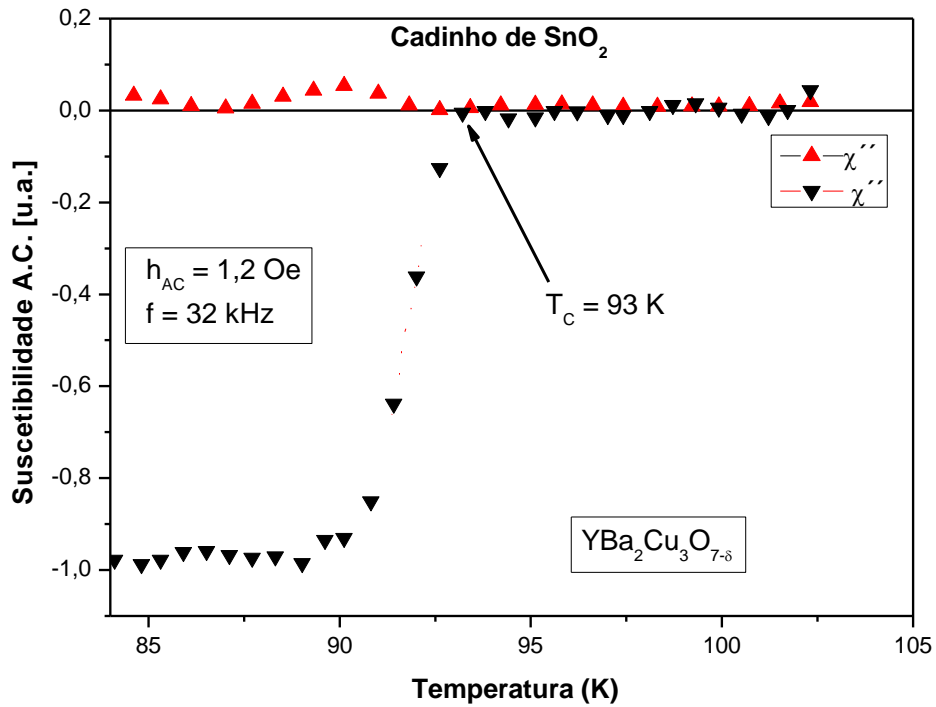


Figura 101 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de YBa₂Cu₃O_{7-δ} crescida em cadinho de SnO₂.

Nessa amostra a temperatura crítica foi de 93 K e a largura de transição de 2,4 K mostrando que a amostra apresenta excelente qualidade, indicando que o cadinho de SnO₂ utilizado como suporte para confecção da mesma não contaminou os cristais obtidos.

As medidas magnéticas juntamente com as outras caracterizações realizadas mostram que os tipos de rotas seguidas para esse tipo de cristal estão em acordo com as demonstradas na literatura. Estes três resultados apresentados nas figuras de 110 a 112 também estão de acordo com os resultados obtidos por A. Lanfredi [60] pertencente ao mesmo grupo.

Amostra $Y_{0,75}Pr_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

A Fig. 113 mostra uma medida de suscetibilidade magnética vs. temperatura realizada em um cristal de $Y_{0,75}Pr_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescido em cadinho de Al_2O_3 . Essas medidas foram realizadas na frequência de 32 kHz e em um campo aplicado A.C. de 0,4 Oe e está indicada a temperatura de transição dessa amostra que está em 86 K. Foi utilizada uma rampa de resfriamento com uma taxa de 1,8 K/min.

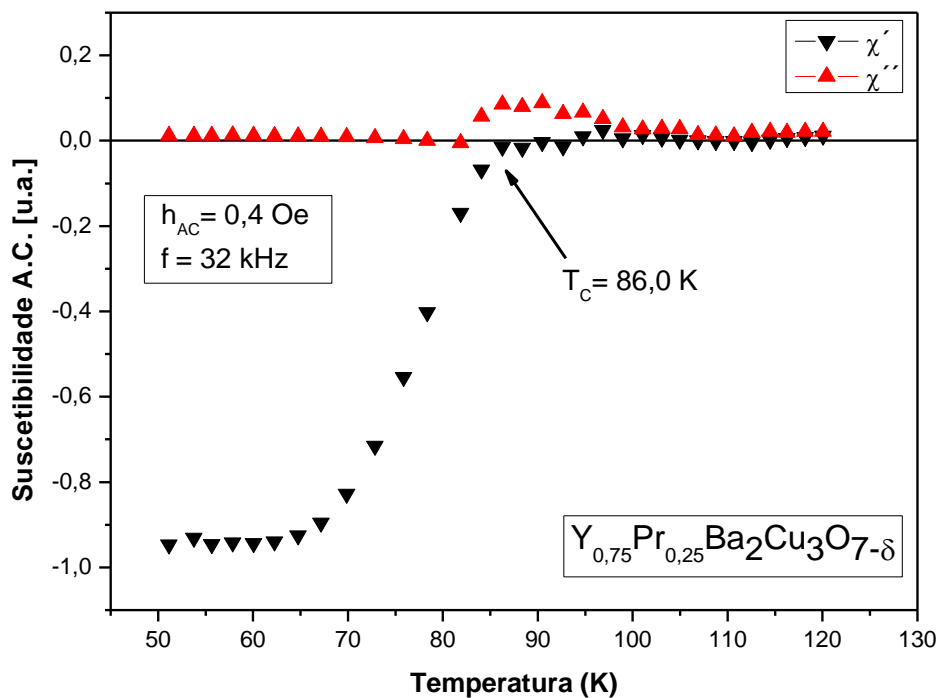


Figura 102 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,75}Pr_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de alumina.

Amostra $Y_{0,5}Pr_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

A Fig. 114 mostra uma medida de suscetibilidade magnética vs. temperatura realizada em um cristal de $Y_{0,5}Pr_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescido em cadinho de Al_2O_3 . Essas medidas foram realizadas na frequência de 32 kHz e em um campo aplicado A.C. de 0,4 Oe e

está indicado a temperatura de transição dessa amostra que está em 85 K. Foi utilizada uma rampa de resfriamento com uma taxa de 1,8 K/min.

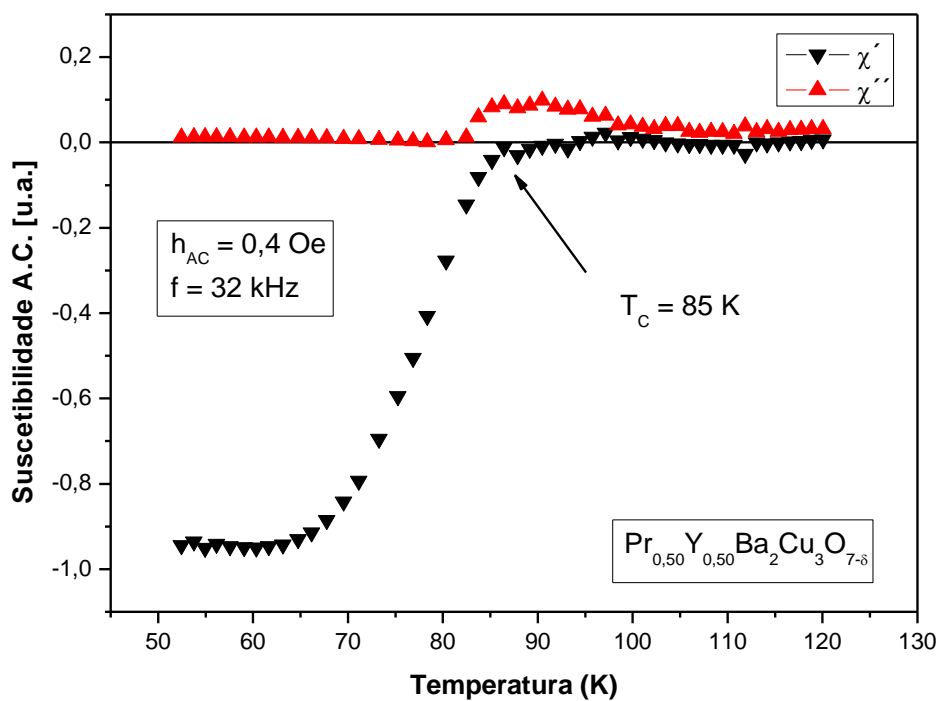


Figura 103 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{Y}_{0,50}\text{Pr}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de alumina.

Amostra $Y_{0,25}Pr_{0,75}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

A Fig. 115 mostra uma medida de suscetibilidade magnética vs. temperatura realizada em um cristal de $Y_{0,25}Pr_{0,75}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescido em cadinho de Al_2O_3 . Essas medidas foram realizadas na frequência de 32 kHz e em um campo aplicado A.C. de 1,2 Oe e está indicado a temperatura de transição dessa amostra que está em 92 K. Foi utilizada uma rampa de resfriamento com uma taxa de 1,6 K/min.

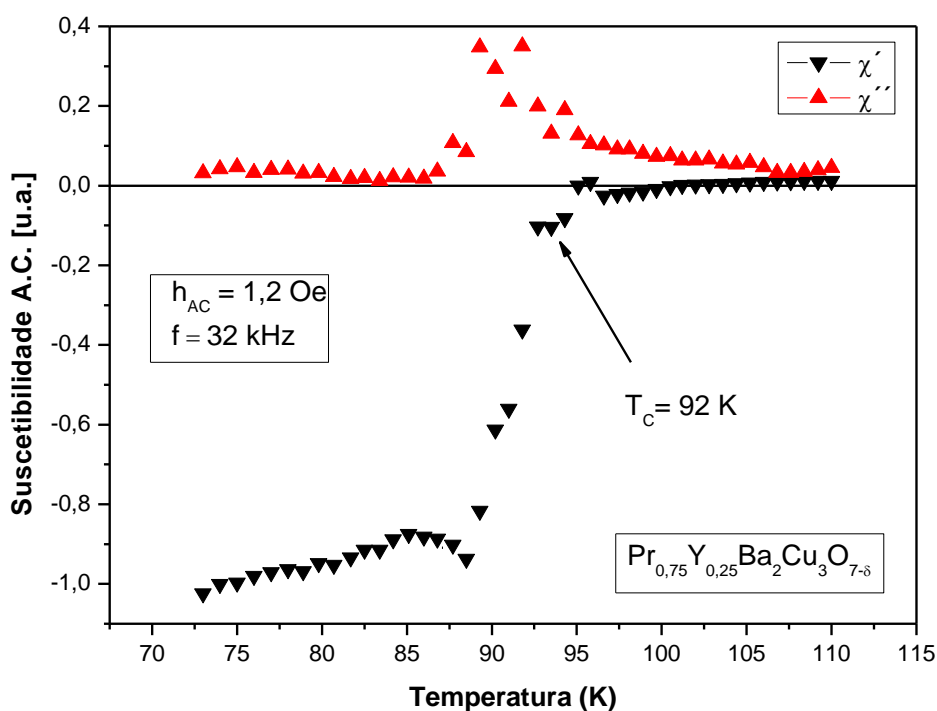


Figura 104 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,25}Pr_{0,75}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de alumina.

Amostra $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A Fig. 116 mostra uma medida de suscetibilidade magnética vs. temperatura realizada em um cristal de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em cadinho de SnO_2 . Essas medidas foram realizadas na frequência de 32 kHz e em um campo aplicado A.C. de 1,2 Oe e está indicada a temperatura de transição dessa amostra que está em 98,7 K. Foi utilizada uma rampa de resfriamento com uma taxa de 1,8 K/min.

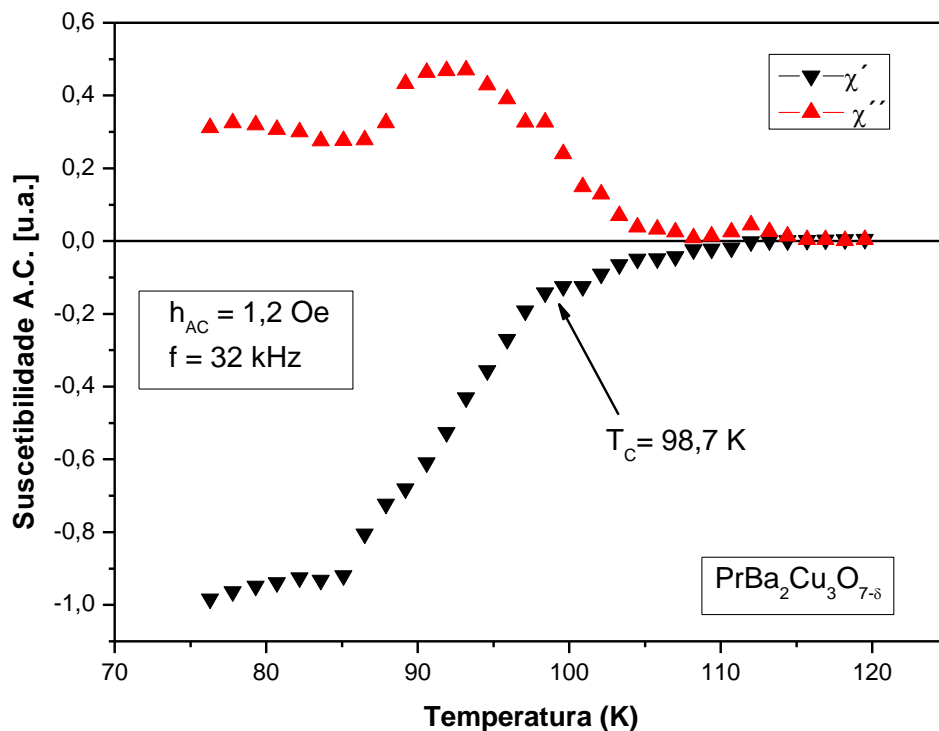


Figura 105 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de óxido de estanho.

Embora a qualidade da transição não seja muito boa, ela claramente acontece na região de $T \sim 100\text{K}$. Este resultado, mesmo com qualidade razoável, é muito importante do ponto de vista de física básica.

Para filmes finos de Pr-123 fabricados pela técnica de PLD (Pulsed Laser Deposition) o valor de T_C reportado foi de 110K [45] acima do aqui encontrado, o que valida os nossos resultados. A Fig. 117 retirada da referência [45], mostra o gráfico indicando a temperatura crítica de $\sim 111\text{K}$.

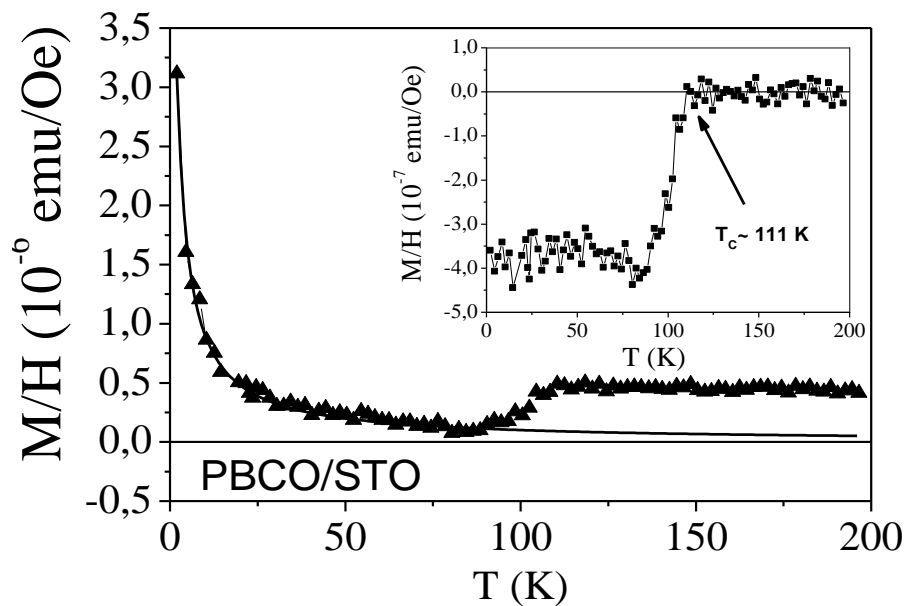


Figura 106 – Temperatura crítica de 111K retirado de [45].

8.3.1 Discussão das medidas de χ_{AC} vs. T

A partir dos dados apresentados dos gráficos de χ_{AC} vs. T conclui-se que as caracterizações magnéticas realizadas nos cristais apresentam uma queda na temperatura crítica conforme se incrementa a quantidade de Pr nas amostras até atingir um valor $x = 0,5$, em seguida a temperatura crítica volta a aumentar até atingir um máximo quanto o composto não contém Ítrio, ou seja, para $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Em nenhuma das concentrações o composto deixou de ser superconductor. Neste caso conclui-se que T_C diminui até $x = 0,5$ e aumenta a partir deste valor mostrando que em toda a família se encontrou supercondutividade. Com base nos dados apresentados nas figuras anteriores construiu-se a tabela apresentada a seguir para melhor identificação das temperaturas críticas encontradas bem como os cadinhos utilizados na preparação de cada amostra.

Concentração	Cadinho	T _C (K)
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Al ₂ O ₃	92,6
	SnO ₂	93
	ZrO ₂ CeO	91,7
Y _{0,75} Pr _{0,25} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Al ₂ O ₃	86
Y _{0,50} Pr _{0,50} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Al ₂ O ₃	85
Y _{0,25} Pr _{0,75} Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Al ₂ O ₃	92
PrBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	SnO ₂	98,7

Tabela 17 - Relação dos compostos com suas respectivas temperaturas crítica e os cadinhos utilizados.

Na Fig. 118 estão esboçadas as temperaturas críticas em função das diferentes concentrações dos cristais montada a partir dos dados retirados da tabela anterior, onde se percebe claramente a queda de T_C com o aumento da concentração de Pr até o valor de x = 0,5 e posteriormente o aumento de T_C até atingir o composto PrBa₂Cu₃O_{7-δ}. Para a temperatura crítica do YBa₂Cu₃O_{7-δ} utilizou-se o valor de 93K, da amostra crescida em cadinho de SnO₂, pois foi a amostra que obteve o valor de T_C igual aos valores reportados na literatura.

O fato de se ter encontrado temperaturas críticas diferentes para as amostras de YBCO pode ser decorrente das pequenas contaminações devido ao cadinho utilizado como suporte para o crescimento dos cristais.

A partir dos dados apresentados verifica-se que o composto PrBa₂Cu₃O_{7-δ} além de ser supercondutor tem uma temperatura crítica maior que o YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

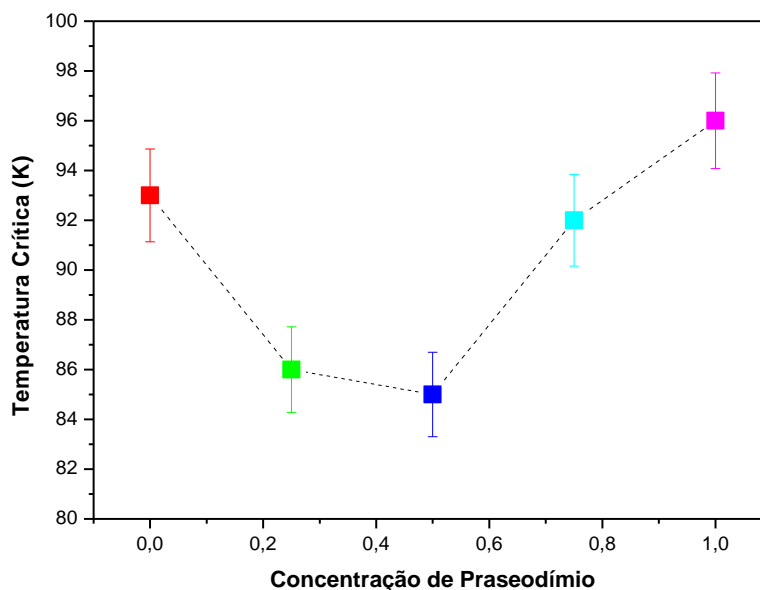


Figura 107 - Temperatura crítica vs. concentração (x) de Praseodímio nas amostras, com erro de ± 2 K.

É importante de se mencionar que não se tem relato na literatura de uma série de cristais desse tipo de composto onde todos formaram fases supercondutoras como os apresentados nesse trabalho o que caracteriza o mesmo como inédito no estudo de monocristais do tipo $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

8.4 Medidas de χ_{AC} vs. T das amostras dopadas com (Ga, Fe, Ni e Zn)

Nas figuras a seguir, são apresentadas as medidas de suscetibilidade magnética A.C. vs. temperatura para as amostras dopadas com (Ga, Fe, Ni e Zn). As seqüências das medidas são apresentadas na seguinte maneira: primeiro são apresentadas as dopagens com os elementos divalentes Ga e Fe e em seguida as dos elementos trivalentes Ni e Zn.

**Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Ga_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$
e $y = 0,05$**

A Fig. 119 a seguir mostra a medida de χ_{AC} vs. T da amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ga_{0,05}O_{7-\delta}$ que foi realizada em uma frequência de 32 kHz e um campo aplicado A.C. de 1,2 Oe. A rampa de resfriamento utilizada se deu a uma taxa de 1,6 K/min e a temperatura de transição para esse cristal foi $T_C \sim 80$ K.

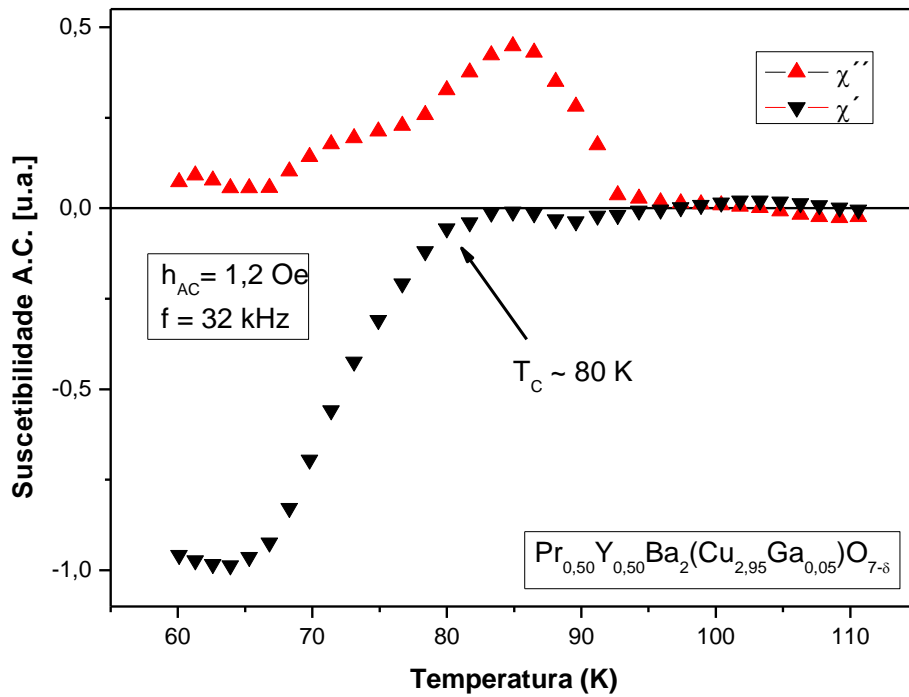


Figura 108 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ga_{0,05}O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3 .

**Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Fe_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$
e $y = 0,05$**

A Fig. 120 a seguir mostra a medida de χ_{AC} vs. T da amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-\delta}$ que foi realizada em uma frequência de 32 kHz e um campo aplicado A.C. de 0,8 Oe. A rampa de resfriamento utilizada se deu a uma taxa de 1,5 K/min e a temperatura de transição para esse cristal foi $T_C \sim 62K$.

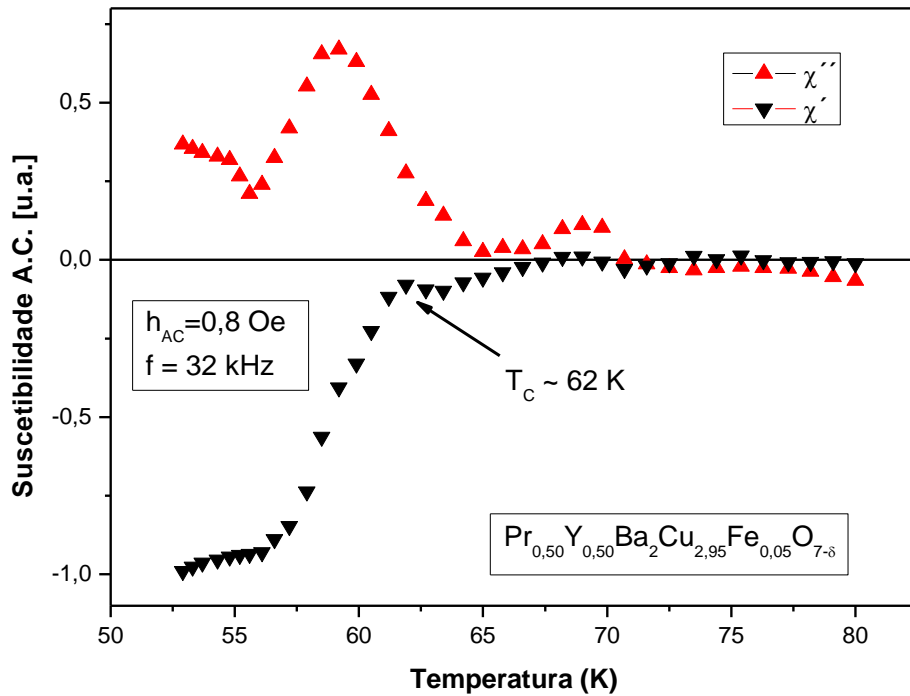


Figura 109 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-\delta}$ crescida em cadinho Al_2O_3 .

Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Ni_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$ e $y = 0,05$

A Fig. 121 a seguir mostra a medida de χ_{AC} vs. T da amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$ que foi realizada em uma frequência de 32 kHz e um campo aplicado A.C. de 1,2 Oe. A rampa de resfriamento utilizada se deu a uma taxa de 1,6 K/min e a temperatura de transição para esse cristal foi $T_C \sim 72K$.

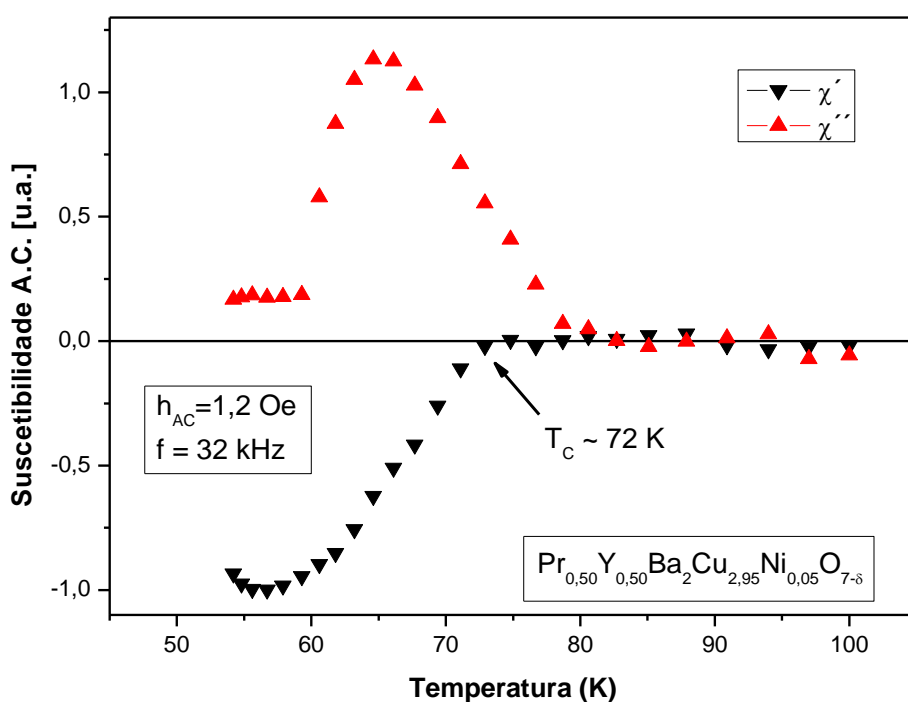


Figura 110 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3 .

**Amostra de $Y_{1-x}Pr_xBa_2(Zn_yCu_{3-y})O_{7-\delta}$, $x = 0,50$
e $y = 0,05$**

A Fig. 122 a seguir mostra a medida de χ_{AC} vs. T da amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$ que foi realizada em uma frequência de 32 kHz e um campo aplicado A.C. de 0,8 Oe. A rampa de resfriamento utilizada se deu a uma taxa de 1,6 K/min e a temperatura de transição para esse cristal foi $T_C \sim 64K$.

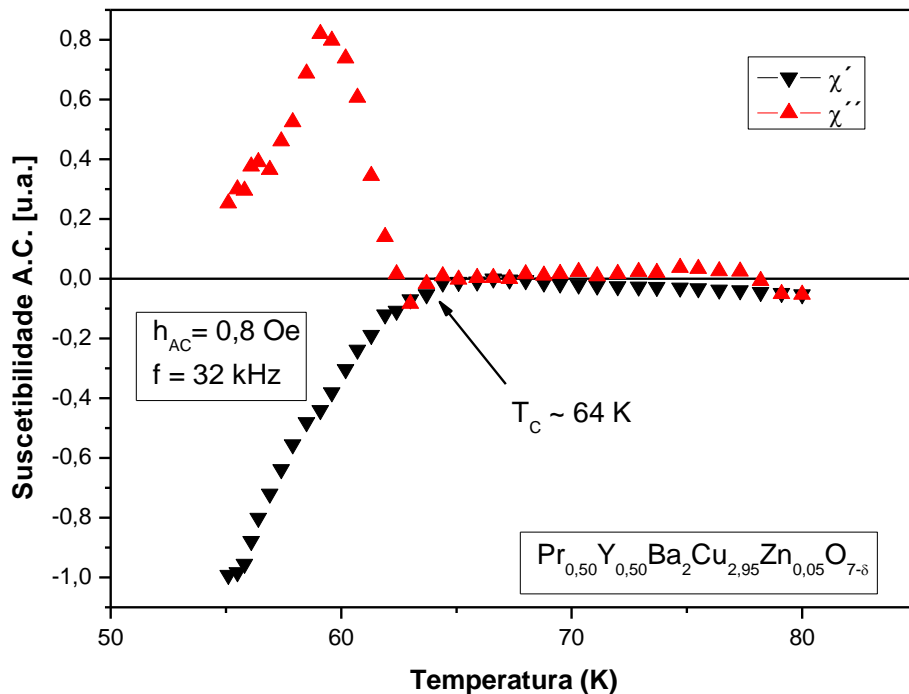


Figura 111 - χ_{AC} vs. T para uma amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3 .

8.4.1 Discussão das medidas de χ_{AC} vs. T para as amostras dopadas com (Ga, Fe, Ni e Zn)

Os dados apresentados nesta seção indicam que os elementos utilizados como dopantes magnéticos diminuíram as temperaturas críticas em todos os cristais. O ferro foi o elemento que apresentou maior queda de T_C na dopagem referente às cadeias de CuO. Para as

dopagens realizadas nos planos de CuO o elemento que caracterizou a maior queda de T_C foi o Zn. O fato dos elementos Ga e Ni não terem provocado uma queda acentuada nas temperaturas críticas pode ser devido ao fato de não terem formado as fases corretas, como comentado anteriormente na seção 8.1.1 referente aos raios x . Uma interpretação que se pode dar é que talvez os elementos não tenham entrado na estrutura cristalina e por esse motivo não causariam uma queda acentuada na temperatura crítica. Este estudo já está sendo reprogramado para uma nova pesquisa mais aprofundada, provavelmente, a nível de doutorado.

A partir dos gráficos exibidos nas figuras anteriores foi construída a Tabela 18 para melhor visualização das temperaturas críticas bem como os cadinhos utilizados. Também foi incluído na tabela o composto sem dopagem.

Concentração	Cadinho	T_C (K)
$Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	Al_2O_3	85
$Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-\delta}$	Al_2O_3	62
$Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ga_{0,05}O_7$	Al_2O_3	80
$Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_7$	Al_2O_3	72
$Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_7$	Al_2O_3	64

Tabela 18 – Relação dos elementos com suas respectivas temperaturas crítica e os cadinhos utilizados.

Na Fig. 123 a seguir estão representadas as temperaturas críticas para os elementos dopantes e ao lado de cada barra também se anexou o valor da temperatura crítica para o composto $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ para melhor identificação das mesmas. Os dados estão indicados na Tabela 19.

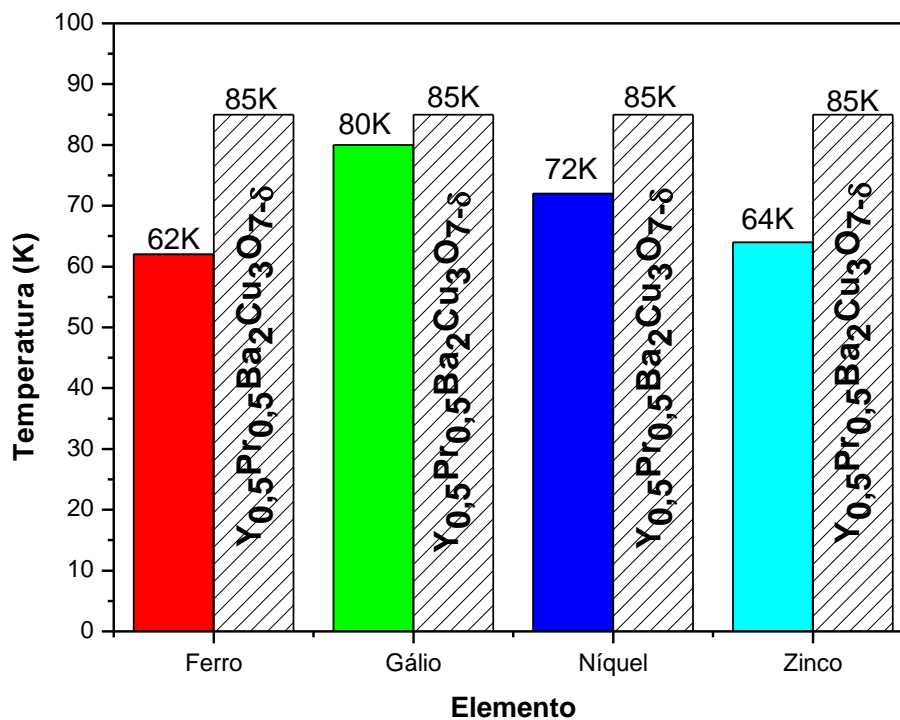


Figura 112 – Temperatura crítica para os diferentes elementos dopantes.

Através dos resultados encontrados referentes às dopagens com (Fe, Ga, Ni e Zn) não se pode afirmar algo concreto a respeito do mecanismo da supercondutividade na família YPr – 123. Pois se considerarmos os dopantes que formaram as fases corretas como sendo o Fe e o Ni tanto para as substituições nas cadeias quanto nos planos, as temperaturas críticas encontradas para essas duas substituições estão muito próximas e as mesmas forneceram quedas em T_C quase que equivalentes. O que se sugere é que um estudo mais detalhado e preciso, com respeito às dopagens, seja realizado nessa família de compostos. O que propomos, sobre essa parte do trabalho, é que esse tipo de estudo mais detalhado seja realizado no trabalho de doutorado e com isso tenhamos uma resposta mais clara e respeito do efeito de dopagens. Com maior número de resultados será possível dizer algo mais concreto sobre como as dopagens influenciam no mecanismo da supercondutividade na família Pr – 123.

8.5 Espectros de Suscetibilidade

Os espectros de suscetibilidade são obtidos analisando como a amostra responde, como varia a suscetibilidade, com o aumento do campo A.C. aplicado em uma determinada frequência e temperatura fixas. Estas medidas fornecem informações complementares às curvas de χ_{AC} vs. T permitindo assim verificar sua validade.

Também são apresentados os resultados das medidas do espectro de suscetibilidade na temperatura de 77K, onde se varia a frequência do campo aplicado.

Todos os resultados de espectros de suscetibilidade referem-se apenas à componente real, χ' .

Amostra $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Na Fig. 124 é apresentado o espectro de suscetibilidade da amostra de YBCO confeccionada em cadinho de SnO_2 onde se manteve constante a frequência em 32 kHz e a temperatura variando entre 60 K a 90 K.

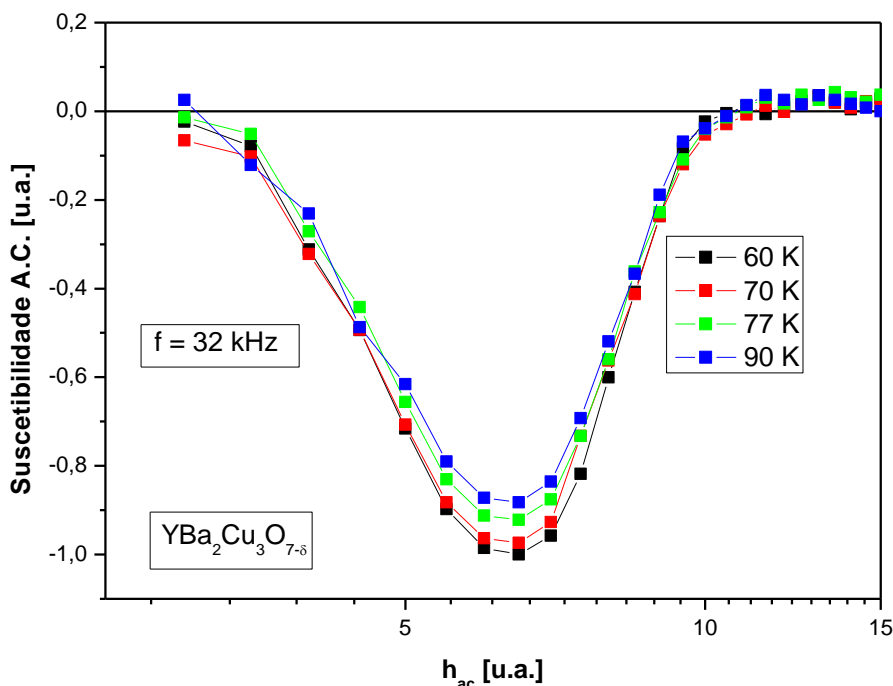


Figura 113 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em cadinho SnO_2 para frequência de 32 kHz.

A Fig. 125 representa como a suscetibilidade varia (em módulo) como função da temperatura graficada com os dados da Fig. 124, para a amostra de YBCO.

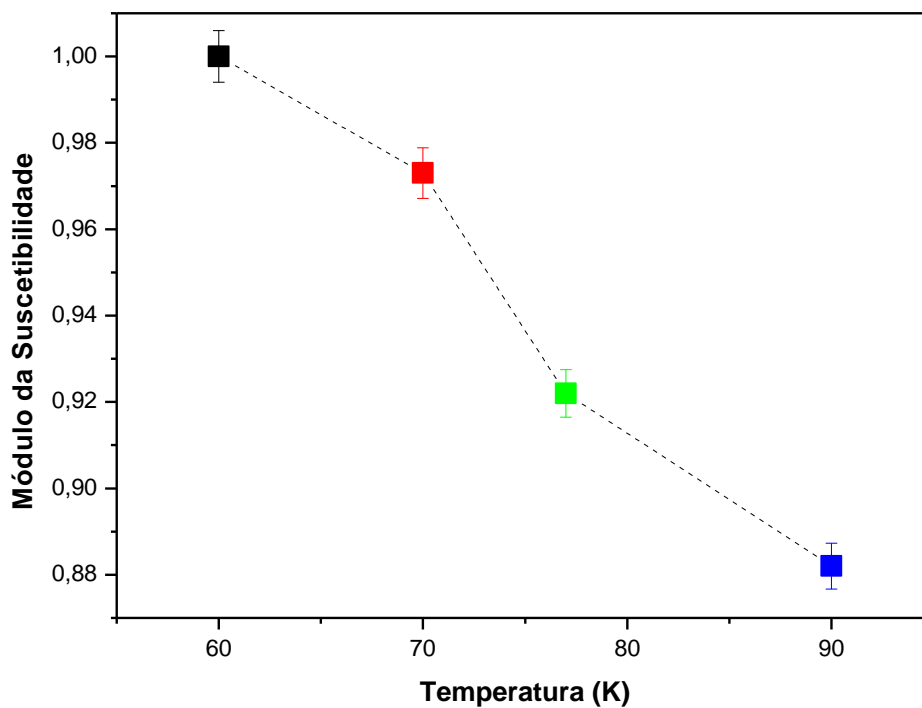


Figura 114 – Módulo da suscetibilidade vs. temperatura referente aos dados da Fig. 124 da amostra de YBCO.

A partir dos dados da Fig. 124 construiu-se a tabela a seguir.

Temperatura (K)	χ_{AC} [u.a.] (mínimo)	h_{AC} [u.a.]	h_{AC} (máximo)
60	-1,00	6,5	10,5
70	-0,97	6,5	11,5
77	-0,92	6,5	11,0
90	-0,88	6,5	11,5

Tabela 19 – Valores retirados do gráfico da Fig.124.

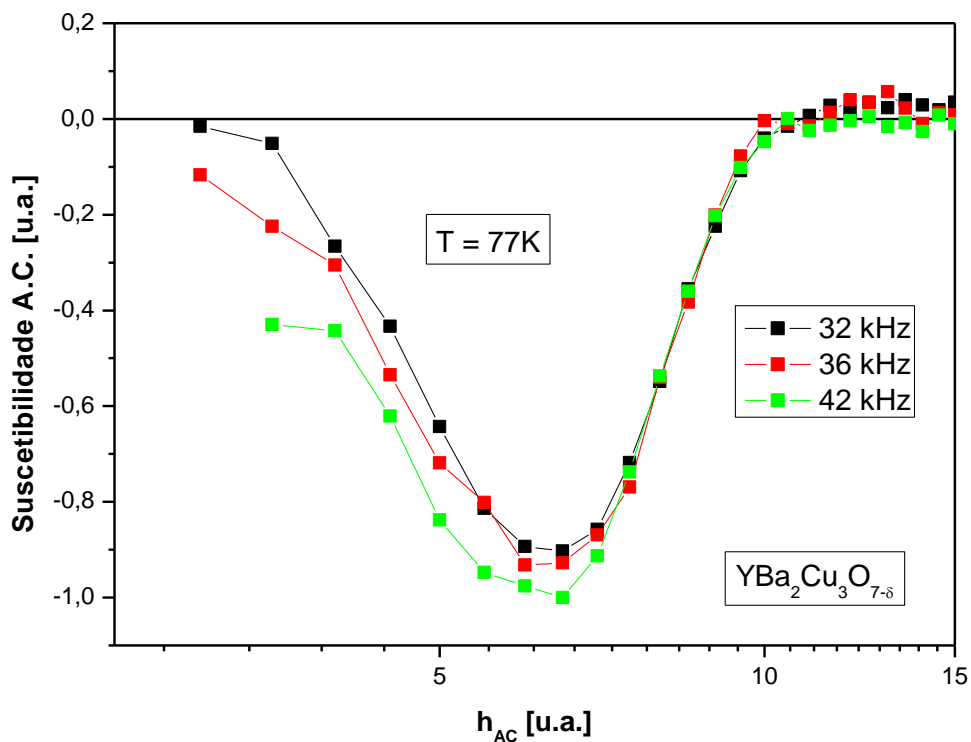


Figura 115 - Espectro de susceptibilidade para a amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.

Amostra $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Na Fig. 127 é apresentado o espectro de susceptibilidade da amostra de $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ confeccionada em cadinho de alumina onde se manteve constante a frequência em 32 kHz e a temperatura variando entre 50 K a 95 K.

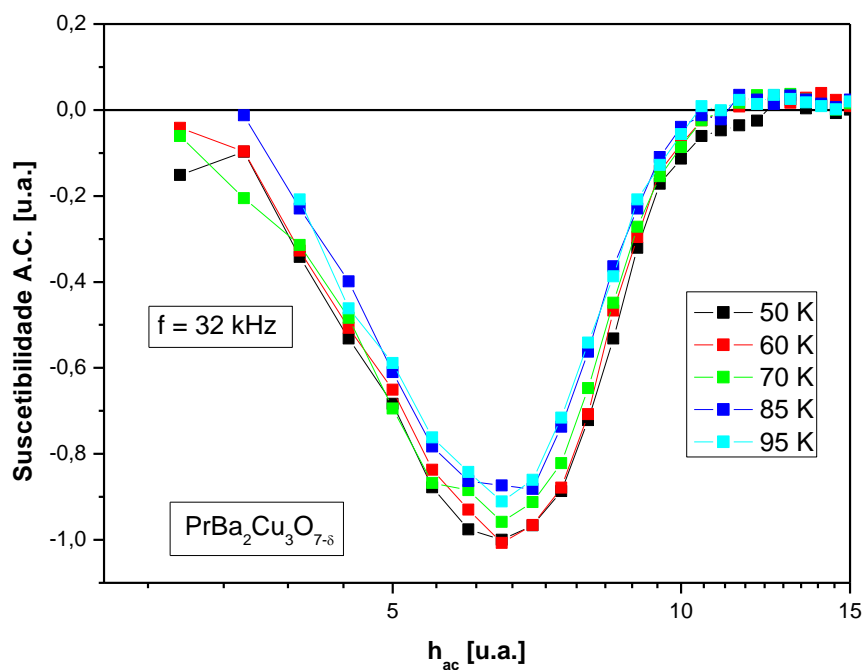


Figura 116 - Espectro de susceptibilidade magnética para a amostra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em cadinho de SnO_2 para frequência de 32 kHz.

A partir dos dados da Fig. 127 construiu-se a tabela a seguir.

Temperatura (K)	χ_{AC} [u.a.] (mínimo)	h_{AC} [u.a.]	h_{AC} (máximo)
50	-0,99	6,5	12,5
60	-1,00	6,5	11
70	-0,95	6,5	11
85	-0,88	7	10,5
95	-0,91	7	10,5

Tabela 20 – Valores retirados do gráfico da Fig.127.

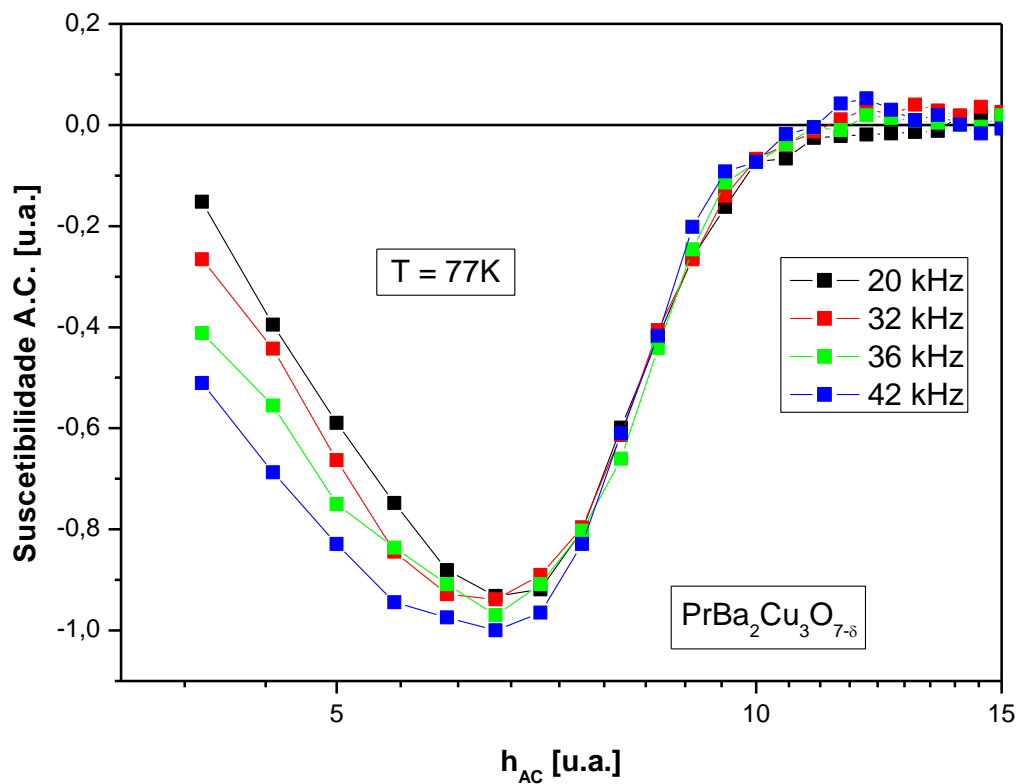


Figura 117 - Espectro de susceptibilidade para a amostra de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.

8.6 Espectro de suscetibilidade das amostras dopadas

Amostra de $\text{Pr}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$

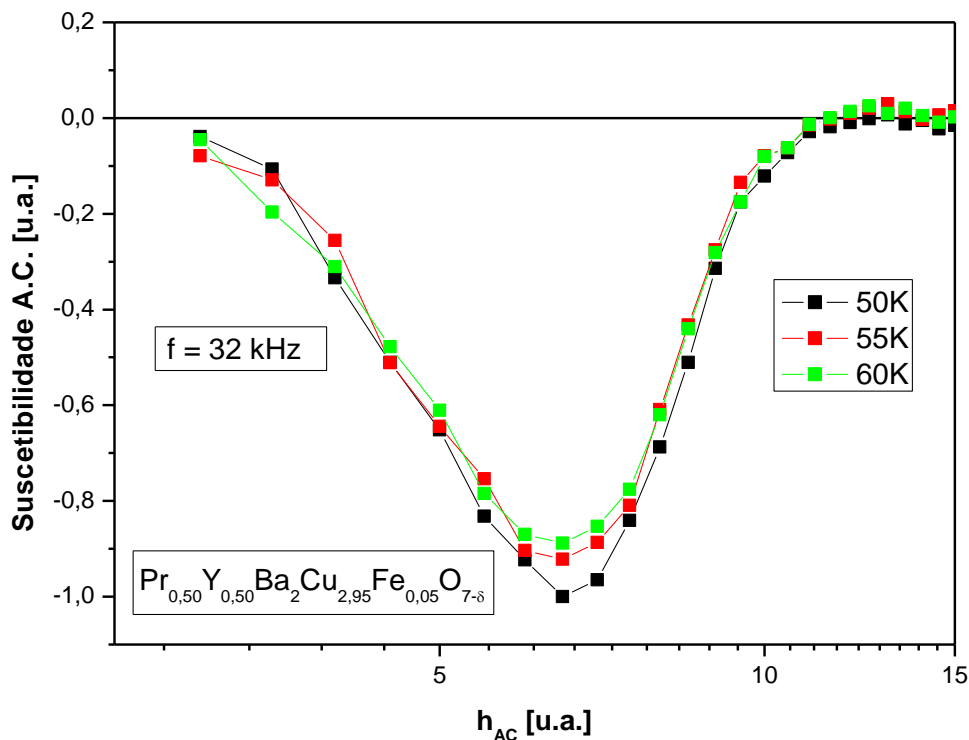


Figura 118 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $\text{Pr}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$ para frequência de 32 kHz.

A partir dos dados da Fig. 129 construiu-se a tabela a seguir.

Temperatura (K)	χ_{AC} [u.a.] (mínimo)	h_{AC} [u.a.]	h_{AC} (máximo)
50	-1,00	6,5	12
55	-0,92	6,5	11,5
60	-0,88	6,5	11,5

Tabela 21 – Valores retirados do gráfico da Fig. 129.

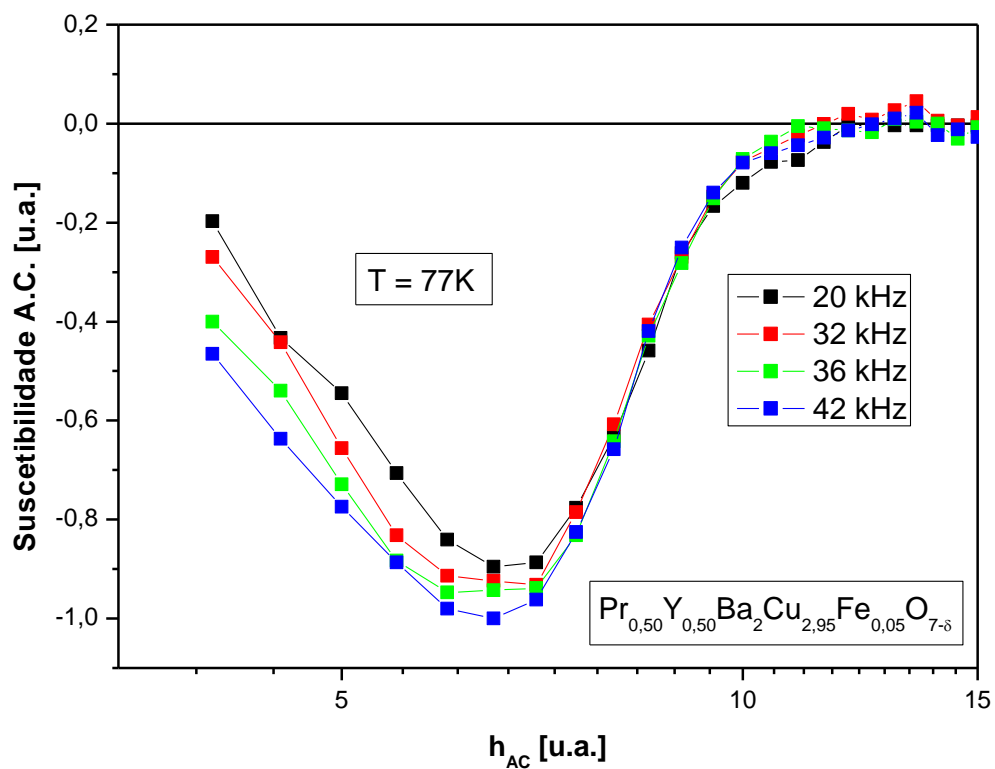


Figura 119 - Espectro de susceptibilidade para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Fe_{0,05}O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.

Amostra de $\text{Pr}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$

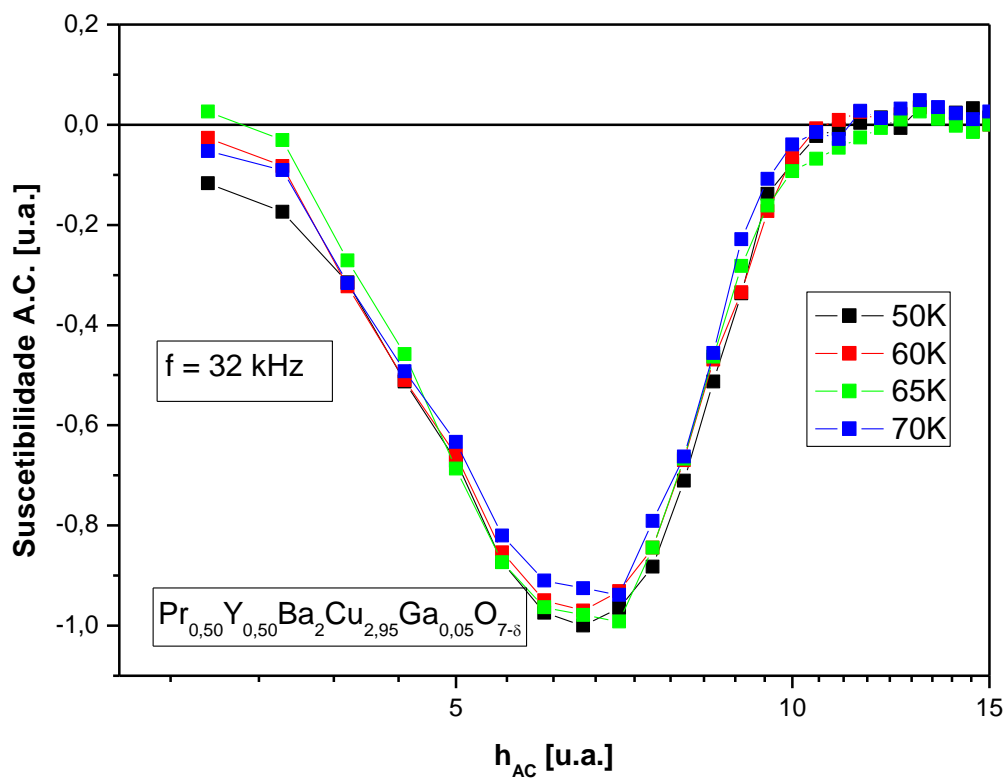


Figura 120 - Espectro de suscetibilidade magnética para a amostra de $\text{Pr}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{Ba}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Ga}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$ para frequência de 32 kHz.

A partir dos dados da Fig. 131 construiu-se a tabela a seguir.

Temperatura (K)	χ_{AC} [u.a.] (mínimo)	h_{AC} [u.a.]	h_{AC} (máximo)
50	-1,00	6,5	11
60	-0,97	6,5	10,5
65	-0,99	7	12
70	-0,93	7	12

Tabela 22 – Valores retirados do gráfico da Fig. 131.

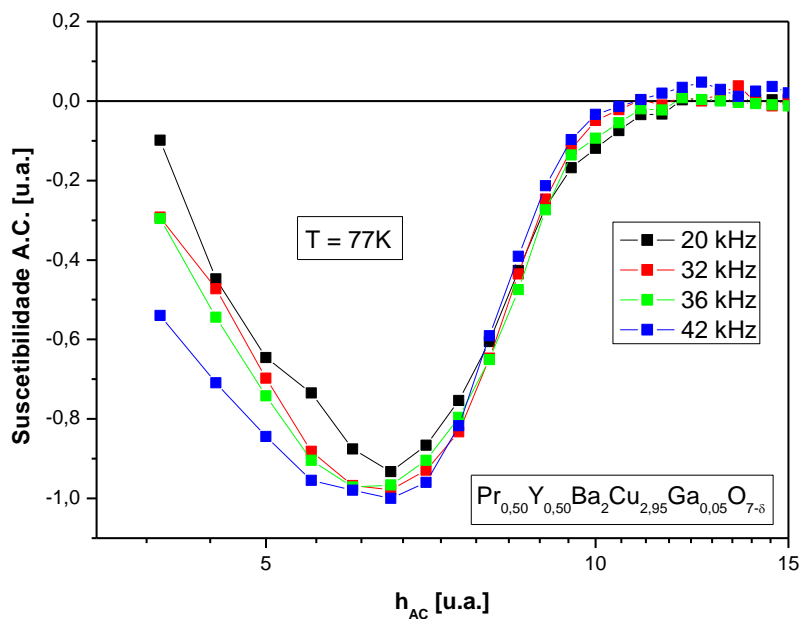


Figura 121 - Espectro de susceptibilidade para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ga_{0,05}O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.

Amostra de $Pr_{0,50}Y_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$

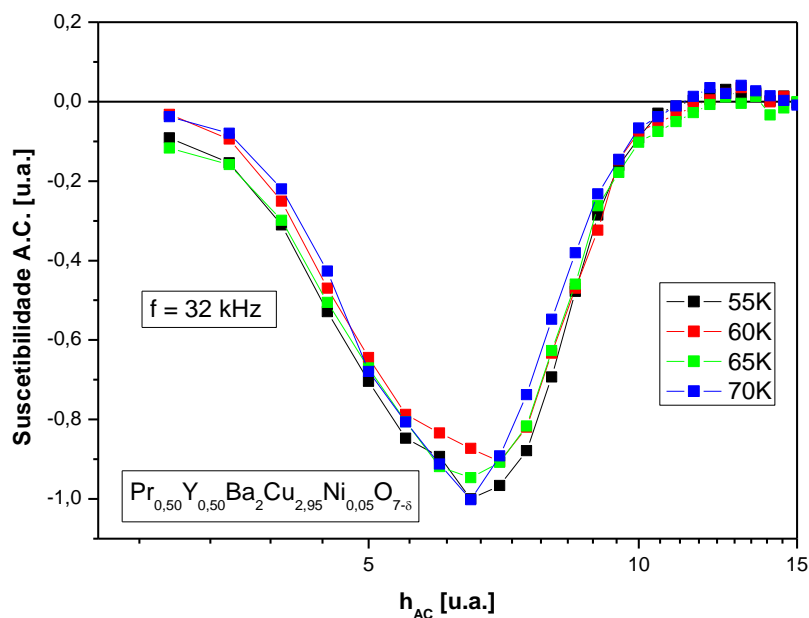


Figura 122 - Espectro de susceptibilidade magnética para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$ para frequência de 32 kHz.

A partir dos dados da Fig. 133 construiu-se a tabela a seguir.

Temperatura (K)	χ_{AC} [u.a.] (mínimo)	h_{AC} [u.a.]	h_{AC} (máximo)
55	-1,00	6,5	11,5
60	-0,99	7	12
65	-0,98	6,5	12
70	-1,00	6,5	11

Tabela 23 – Valores retirados do gráfico da Fig. 133.

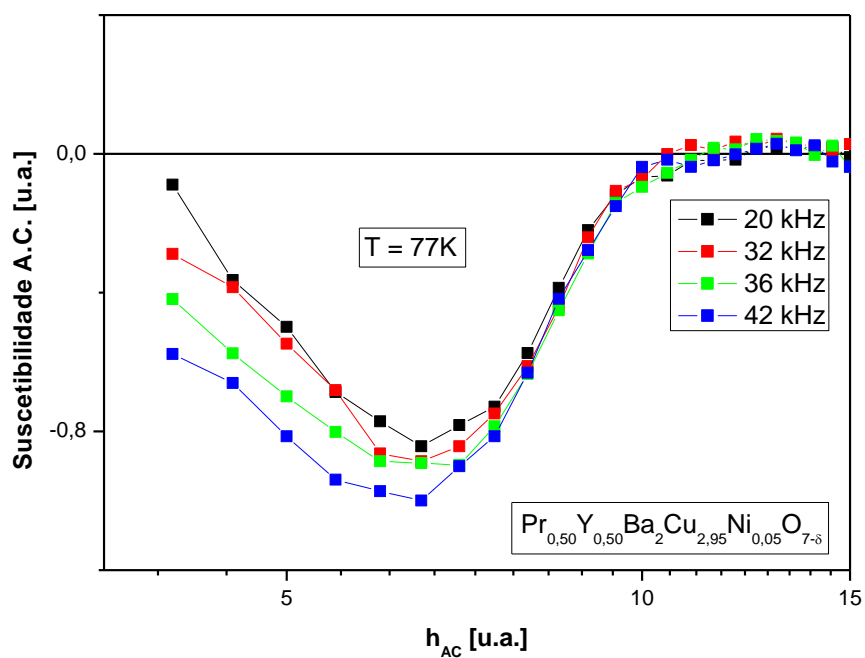


Figura 123 - Espectro de susceptibilidade para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Ni_{0,05}O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.

Amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$

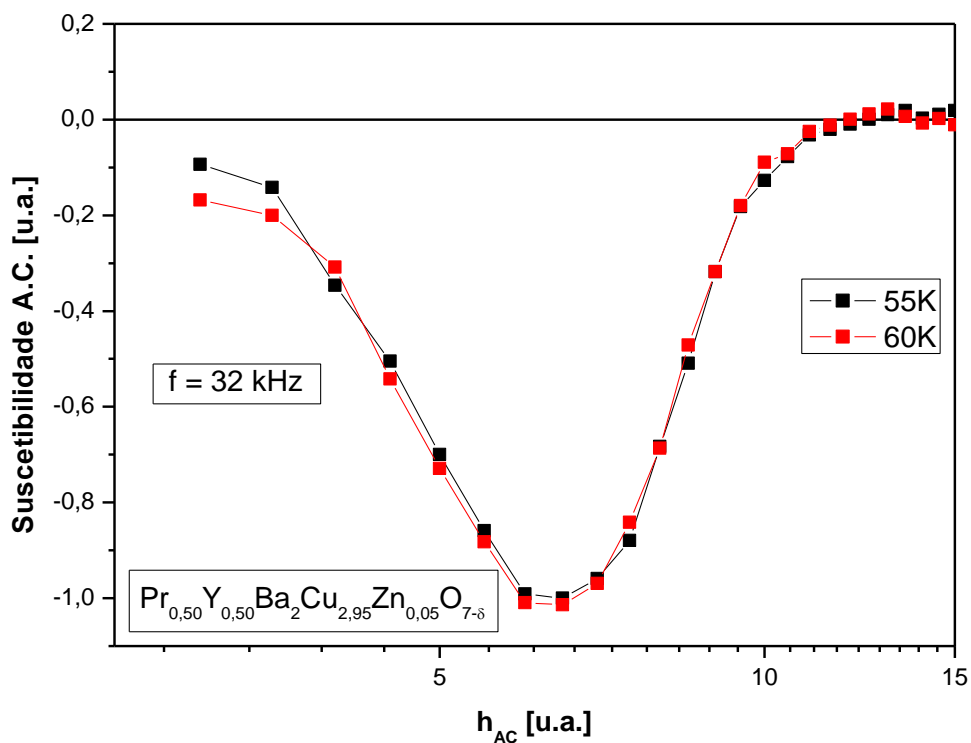


Figura 124 - Espectro de susceptibilidade magnética para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$ para frequência de 32 kHz.

A partir dos dados da Fig. 135 construiu-se a tabela a seguir.

Temperatura (K)	χ_{AC} [u.a.] (mínimo)	h_{AC} [u.a.]	h_{AC} (máximo)
55	-1,00	6,5	12,5
60	-1,00	6,5	12

Tabela 24 – Valores retirados do gráfico da Fig. 135.

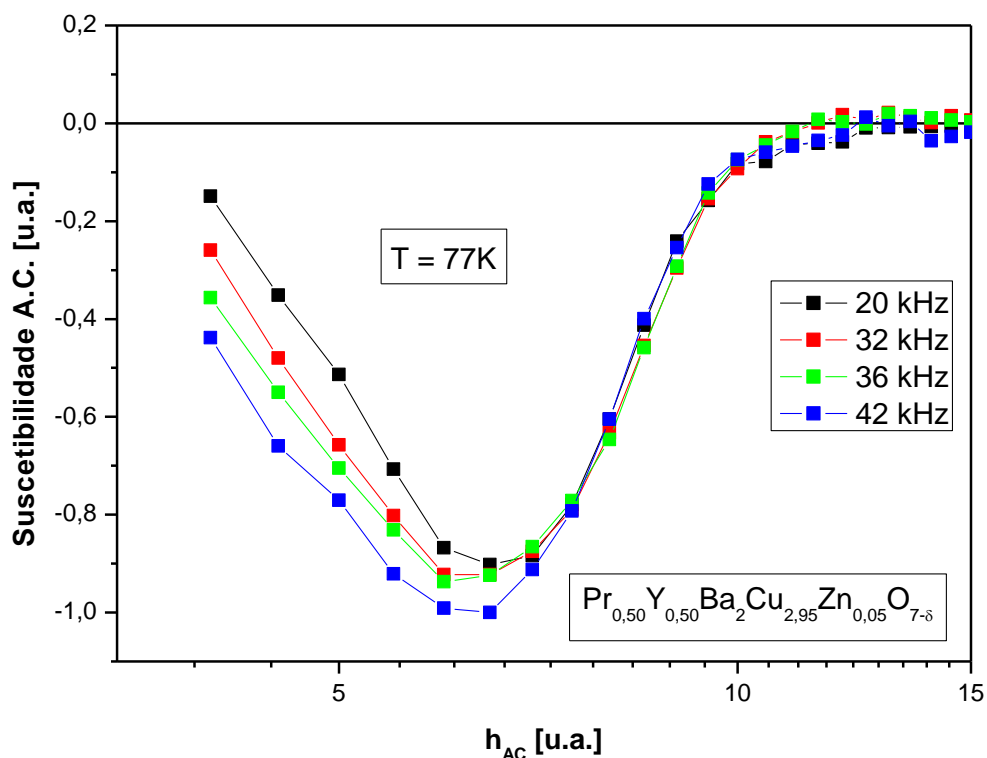


Figura 125 - Espectro de susceptibilidade para a amostra de $Y_{0,50}Pr_{0,50}Ba_2Cu_{2,95}Zn_{0,05}O_{7-\delta}$ na temperatura de 77K.

8.7 Discussão dos espectros de susceptibilidade

A partir dos dados mostrados nesta seção verifica-se que os comportamentos das susceptibilidades das amostras procedem como o esperado. Observando as tabelas apresentadas percebe-se que quando se incrementa a temperatura o valor máximo (em módulo) da susceptibilidade A.C. se desloca para valores menores. Este efeito é bem visível nas medidas referente às amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ apresentadas nas figuras 124 e 127 respectivamente.

Ambos conjuntos de medidas magnéticas (χ_{AC} vs. T e χ_{AC} vs. h_{AC}) permitem verificar a qualidade física dos monocristais obtidos. Também, elas apontam em qual direção devemos caminhar para obter monocristais de melhor qualidade.

Em geral , a partir das curvas de espectro de suscetibilidade é possível extrair o valor da densidade de corrente crítica volumétrica (de toda a amostra) J_C utilizando como parâmetro apenas a geometria da amostra.

Em função de que ainda esperamos obter amostras maiores e com geometrias melhor definidas este cálculo será feito numa próxima etapa do trabalho.

9 Conclusões

Certamente, um dos mais interessantes problemas ainda em aberto na área da supercondutividade é a compreensão do comportamento singular obtido quando a terra rara Praseodímio é substituída pelo Ítrio no composto Y-123. Quando os cupratos da forma RE-123 são dopados com Praseodímio a temperatura crítica aparentemente diminui, ocorrendo uma transição metal-isolante. A origem deste comportamento é de interesse fundamental já que ela pode fornecer uma explicação para o mecanismo da supercondutividade em altas temperaturas.

Neste Projeto de Mestrado, demos continuidade e complementamos o trabalho prévio neste assunto realizado no grupo de pesquisa do qual fazemos parte (GMD/DFUFSCar), tendo seguido a mesma linha de trabalho dos alunos de doutorado Cecilia Stari e Alexandre Lanfredi. Esses dois alunos desenvolveram estudos em policristais da família YPr-123, e em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) obtidos pelo método de Sol-Gel crescidos em cadinhos de SnO_2 , respectivamente. Nenhum deles trabalhou com a obtenção e caracterização de amostras monocristalinas do sistema YPr-123, com especial ênfase nas amostras ricas em Pr, e naquela pura, ou seja, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Pr-123). Assim, a obtenção e caracterização de amostras monocristalinas de Pr-123 supercondutoras permitiu complementar, e verificar, os resultados obtidos por ambos alunos. Além disso, a verificação de que a atmosfera de Argônio é realmente o fator dominante na obtenção de amostras YPr-123 supercondutoras, abre novas – e promissoras – opções de investigação neste fascinante assunto.

Em termos de rota de preparação dos monocristais, os nossos resultados estão de acordo com aqueles encontrados por C. Stari e A. Lanfredi quanto ao uso de cadinhos de SnO_2 , o que permitiu obter amostras não contaminadas. Estes resultados também foram encontrados aqui como indicados nas medidas realizadas com MEV - EDX, onde não foram encontradas quantidades significativas de Sn nem Mn nas amostras confeccionadas nos cadinhos de SnO_2 que por sua vez se mostraram os melhores cadinhos utilizados como suporte para o crescimento de cristais comparados com os outros tipos de cadinhos utilizados, no sentido de contaminação das amostras. Já os cristais confeccionados em cadinhos de alumina ficaram contaminados com uma pequena quantidade de alumínio, porém essa quantidade, na maioria dos casos analisados, ficou em torno de 1%. Em questão ao tamanho

dos cristais, na maior parte dos casos, os maiores cristais foram obtidos utilizando como suporte para crescimento os cadinhos de Al_2O_3 . Referente também aos tamanhos dos cristais percebeu-se que para cada tipo de concentração de Pr rampas diferentes devem ser utilizadas para obtenção dos mesmos. No caso de se realizar medidas de resistividade dessas amostras, onde deve ser feito contatos nas mesmas, os cadinhos de Al_2O_3 serviriam como um excelente suporte para o crescimento dos cristais, pois assim seriam obtidos cristais com tamanho maiores facilitando assim os contatos a serem colocados nas amostras.

As amostras obtidas utilizando os pós precursores preparados pelo método Sol-Gel, em alguns casos forneceram cristais menores que as amostras preparadas pelo método mecano-químico mesmo quando se utilizaram as mesmas rampas de aquecimento e os mesmo tipos de cadinhos. Porém, a análise de MEV- EDX mostraram que as amostras obtidas por esse método (Sol-Gel), em todos os casos, obtiveram uma estequiometria final mais perto da desejada.

A dopagem de Pr no composto $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ faz com que a temperatura crítica diminui até se atingir a concentração com valor $x = 0,5$ e depois aumenta até atingir o máximo em torno de 98K no composto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mas em nenhum momento, na família YPr-123, deixa de se ter supercondutividade. Este é um resultado importantíssimo, pois permite confirmar que o fator relevante é a atmosfera de Argônio utilizada no crescimento dos cristais.

As dopagens nas cadeias e nos planos apresentadas indicaram que o elemento Fe é o que produz uma maior queda na temperatura crítica, porém, ainda nada pode-se afirmar com respeito ao mecanismo da supercondutividade nos planos e nas cadeias já que os elementos que formaram a fase mais próxima da desejada foram o Fe e o Zn mas os dois elementos produziram uma queda em T_C muito próximas o que dificulta a interpretação dos resultados destas dopagens. O que se sugere é que uma investigação mais precisa seja realizada sobre este assunto. O que propomos é que esta investigação seja feita no trabalho de doutorado, onde concentrações diferentes de dopagens com os mesmos elementos serão realizadas, o que é mais adequado para um trabalho de longas dimensões.

Em relação ao composto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, primeiramente, foram obtidos cristais de um bom tamanho, pois até aqui não se tem relato na literatura de cristais desse tipo de composto com essas dimensões. Além do mais, as medidas de suscetibilidade A.C. vs campo aplicado indicaram uma temperatura crítica de 98,7K assinalando que esse composto é sim supercondutor e com uma temperatura crítica maior que do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Para que não houvesse duvidas a respeito das medidas magnéticas realizadas, amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

foram confeccionadas e foram utilizadas as mesmas caracterizações magnéticas tanto para esse composto quanto para o $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e os resultados apresentados mostram que dificilmente algum tipo de discrepância estaria sendo cometida nas medidas deste composto. A importância de se confeccionar a série de cristais da família YPr – 123 apresentada aqui onde todas as amostras formaram a fase supercondutora, e com o valor encontrado para $T_C = 98,7\text{K}$ para o Pr -123, caracteriza este trabalho como inédito sobre este assunto.

Um fato importante a ser ressaltado aqui é que o principal objetivo do trabalho, que era encontrar rotas de preparação de cristais supercondutores de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e caracterizá-los, foi plenamente atingido.

Similarmente ao trabalho desenvolvido pela aluna C. Stari com amostras YPr-123 policristalinas, numa próxima etapa de trabalho será aprofundado o estudo de amostras monocristalinas de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ relacionando os seus resultados com as diversas teorias existentes relativas às suas propriedades físico-químicas. Esse novo projeto deverá ser estendido a um trabalho mais elaborado e detalhado de doutorado onde já fomos pré-aprovados no processo seletivo e pré-contemplados com bolsa.

10 Referências

1. Onnes, K. H. *Leiden Commun.* 1911.
2. Onnes, K. H.. *Leiden Commun.* 1913.
3. Frohlich, H. *Physc. Rev.* 1950, **79**, p. 845.
4. Maxwell, E. *Phys. Rev.* 1950, **78**, p. 477.
5. Reynolds C. A., Serin B., Wright W. H. and Nesbitt L. B. *Phys. Rev.* 1950, **78**, p. 487.
6. Bardeen, Copper Schrieffer. BCS. 1957.
7. Landau, V. L. Ginzburg and. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1064, 1950, **20**.
8. London, F. Superfluids. *Wiley, New York.* 1950, **1**.
9. Müller, J. G. Bednorz e K. A. *Zeitschrift für Physik B.* 1986, pp. 64, **189**.
10. S. Uchida. H. Takai, K. Kitazawa and S. Tanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987, **L1**, p. 26.
11. Chu C. W., Hor P. H., Meng R. L., Gao L., and Huang Z. J. *Science.* 1987, **255**, p. 567.
12. Ginzburg, V. L. and Kirzhnits, D. A. High Temperature Superconductivity. 1982.
13. Cava R. J., Santoro A., Johnson D. W. Jr, and Rhodes W. W. *Phys. Rev B.* 1987, **35**, p. 6716.
14. Tarascon J. M., Greence L. H., McKinnon W. R., Hull G. W., and Geballe T. H. *Science.* 1987c, **235**, p. 1373.
15. Chu C. W., Bechtold J., Gao L., Hor P. H., Meng R. L., Sun Y. Y., Wang Y. Q., and Xue Y. Y. *Phys. Rev. Lett.* 1988, **60**, p. 941.
16. Zhao Z., Chen L., Yang Q., Huang Y., Chen G., Tang R., Liu G., Cui C., Chen L., Wang L., Guo S., Li S., and Bi J. Cooper Oxide Superconductors. *Poole C. P., Jr., T. Datta, and H. A. Farach, Eds.* 1987, p. 274.
17. Maeda H., Tanaka Y., Fukutomi M., and Asano T. *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 1988, **27**, p. 209.
18. Michel C., Hervieu M., Borel M. M., Grandin A., Deslandes F., Provost J., and Raveau B. *Z. Phys. B. Cond. Matt.* 1987, **68**, p. 421.
19. Hazen, R. M. et al. *Phys. Rev. Lett.* 1988, **60**, p. 1657.
20. Sheng Z. Z., Hermann A. M., El Ali A., Almasan C., Estrada J., Datta T., and Matson R. J. *Phys. Rev. Lett.* 1988, **60**, p. 937.
21. Berkley, D. D. et al. *Phys. Rev. B.* 1993, **47**, p. 5524.
22. Charles P. Poole, Jr. Superconductivity. 2007.

23. Kittel, Charles. Introdução à Física do Estado Sólido. 2006.
24. Mesquita, Tarciso. Tese de Mestrado - Picos de magnetização em supercondutores do tipo II. 2005.
25. Neil W. Arshcroft, N. David Mermin. Solid State Physics. 1976.
26. Griessen, R. *Phys. Rev. Lett.* 1990, **64**, p. 1674.
27. G. S. Grader, G. S., P. K. Gallagher, and E. M. Gyorgy. *Appl. Phys. Lett.* 1987, **51**, p. 1115.
28. Fiory, A. T., Martin, S., Fleming, R. M., Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V., Hebard, A. F. and Sunshine, S. A. *Physica C*. 1989, **162C**, p. 1195.
29. Anderson, Z. Zou and P. W. *Phys. Rev. B*. 1988, **37**, p. 627.
30. Rose-Innes, A. C. and Rhoderick E. H. Introduction to Superconductivity.
31. Azoulay, J. *Phys. Rev. B*. 1991, **44**, p. 7018.
32. Reitz, Milford e Christy. *Fundamentos da Teoria Eletromagnetica*.
33. Jackson, J. D. Classical Electrodynamics. 1999.
34. M., Hazen R. *Sci. Am.* 1988 - June, pp. 74 - 81.
35. Sheahen, Thomas P. Introduction to High-Temperature Superconductivity. 2002, 8.2.3, p. 154.
36. Yamani, Z. and Akhavan, M. *Phys. Stat. Sol. A*. 1997, **163**, p. 157.
37. Peng et al *Phys. Rev. B*. 1989, **40**, p. 4517.
38. Araujo-Moreira et al. *Physica C*. 2000, **341 - 348**, pp. 413 - 416.
39. Mazin, I. I. and Liechtenstein, A. I. *Phys. Rev. B*. 1998, **57**, p. 150.
40. Blackstead, H. A. and Dow, J. D. *Sol. State Comm.* 2000, **115**, p. 137.
41. Blackstead, H. A., Chrisey, D. B., Dow, J. D., Horwitz, J. S., Klunzinger, A. E. and Pulling, D. B. *Phys. Lett. A*. 1995, **207**, pp. 109-112.
42. Blackstead, H. A., Dow, J. D. *J. Appl. Phys.* 1997, **81**, p. 6285.
43. Zou, Z., Oka, K., Ito, T. and Nishihara, Y. *Jap. J. Appl. Phys. Lett.* 1997, **36**, p. L18.
44. ARAUJO-MOREIRA, F.M., et al. Superconductivity in polycrystalline PrBa₂Cu₃O_{7-d}. *Physica C* . **284**, 2000, pp. 1033-1034.
45. ARAUJO-MOREIRA, F.M., et al. The Search for Superconductivity in PrBa₂Cu₃O_{7-d}. *Physica C*. 2000, **341**, pp. 413-416.
46. Matsuda, A., Kinoshida, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe, T. Yamada. *Phys. Rev. B*. 1988, **37**, p. 7476.
47. Takano, Y., Shin-ichi Yokoyama, K. Kanno, K. Sekizawa. *Physica C*. 1995, **61**, p. 252.

48. Fink, J., N. Nuker, H. Romberg, M. Alexander, M. B. Maple, J. J. Neumeier. *Phys. Rev. B.* 1990, **42**, p. 4823.
49. Abrikosov, A., L. P. Gor'kov. *Sov. Phys.* 1961, **12**, p. 1243.
50. Soderholm, L., G. L. Goodman, U. Welp, C. W. Willians, J. Bolender. *Physica C.* 1997, **161**, p. 252.
51. Fehrenbacher, R., T. M. Rice. *Phys. Rev. Lett.* 1993, **70**, p. 3471.
52. Takata, M., T. Takayama, M. Sakata, S. Sasaki, K. Kodama, M. Sato. *Physica C.* 1996, **263**, p. 340.
53. Blackstead, H. A., J. D. Dow. *Phys. Rev. B.* 1998, **57**, p. 5048.
54. Kramer, J. M. S. I. Yoo, R. W. McCallum, W. B. Yelon, H. Xie, P. Allenspach. *Physica C.* 1994, **219**, p. 145.
55. Park, M., Kramer M. J., Dennis K. W., McCallun R. W. *Physica C.* 1996, **43**, p. 259.
56. Studies of High Temperature Superconductors (Advances in Research and Applications), BSCO Tapes and More on Josephson Structures and Superconducting Electronics. *Studies of High Temperature Superconductors (Advances in Research and Applications), BSCO Tapes and More on Josephson Structures and Superconducting Electronics, Ed. Anant Narlikar Vol. 43, Nova Science Publishers, Inc, 2001, pp 233-236.* s.l. : Nova Science Publishers, 2001.
57. Araújo-Moreira, F.M., Barbara, P., Cawthorne, A. and Lobb, J. C. *Am. Phys. Soc.* 1997, **42**, p. 185.
58. Josephson, B. D. *Phys. Lett.* 1962, **1**, p. 251.
59. Changkang, C. Phase diagram and its application to the crystal growth of high Tc oxide superconductors. *Prog. Crystal Growth and Charac.* 1998, **36**, pp. 1-97.
60. Lanfredi, A. J. de Castro. *Tese de Doutorado.* 2006.
61. Licci F., Scheel H. J., Besagni T. *Physica C.* 1988, **153**, pp. 431 - 432.
62. Cerri, H. J. et al. Effect of Cobalt(II) oxide and Manganese(IV) oxide on sintering of Tin(IV) oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, **79** [3], pp. 799-804.
63. Cerri, H. J. et al. Characteristic of PbO-BiO_{1.5}-GaO_{1.5} glasses melted in SnO₂ crucibles. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, **81** [3], pp. 705-708.
64. Licci, F. et al. Approach to growth of free crystals of YBCO. *Physica C.* 1988, **413**, p. 153.
65. Licci, F. et al.. Crystal growth of YBCO. *Journal of Crystal Growth.* 1987, **85**, pp. 607-614.

66. Pechini, M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanate and niobates and coating methods using the same to form a capacitor. *U. S. Patent - n. 3.330.697*. 1967.
67. Winkeler, L., Oebel, J., Muller, R., Guntherrodt, G. *J. of Crys. Growth*. 1997, **171**, pp. 380-386.
68. Andreetta, José Pedro. *Cristalização - Teoria e Prática*. 1999.
69. Nascimento., M. L. F. Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidros. *Tese de doutorado - UFSCar*. 2004.
70. Chen C., F. Wondre, J.F. Ryan, A.V. Narlikar, S.B. Samanta. *Journal of Crystal Growth*. 2002, **237**, pp. 772 – 777.