

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

CECILIA STARI ROMANO

**ESTUDO SISTEMÁTICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS DO SISTEMA
 $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$**

**SÃO CARLOS
2009**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

CECILIA STARI ROMANO

**ESTUDO SISTEMÁTICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DE AMOSTRAS POLICRISTALINAS DO SISTEMA**
 $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$

**Dissertação apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em
10 de agosto de 2009, para
obtenção do título de Doutor em
Física.**

*Orientação: Prof. Dr. Fernando
Manuel Araújo Moreira*

**SÃO CARLOS
2009**

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

R759es

Romano, Cecilia Stari.

Estudo sistemático das propriedades estruturais e magnéticas de amostras policristalinas do sistema $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ / Cecilia Stari Romano. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
180 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Física da matéria condensada. 2. Supercondutividade.
3. Cerâmica - síntese. I. Título.

CDD: 530.41 (20^a)

CECILIA STARI ROMANO

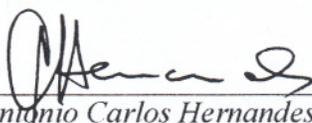
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovado em 10 de agosto de 2009.

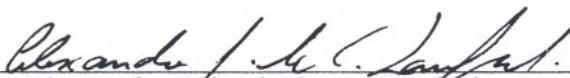
BANCA EXAMINADORA



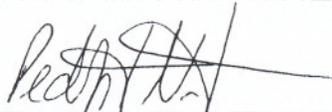
Prof. Dr. Fernando Manoel Araújo Moreira
Universidade Federal de São Carlos - DF



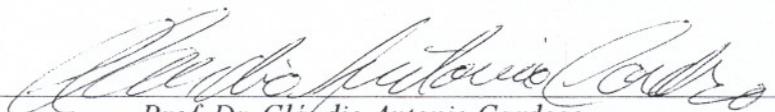
Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez
Universidade de São Paulo - IFSC



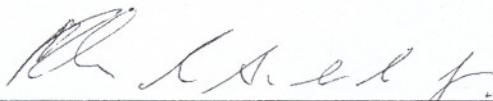
Prof. Dr. Alexandre de Castro Lanfredi
Universidade Federal do ABC - DF



Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente
Universidade Federal de São Carlos - DEMA



Prof. Dr. Cláudio Antonio Cardoso
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Rubens de Andrade Junior
Universidade Federal do Rio de Janeiro - DEE

Aos meus pais, Raquel e Geza
sempre acompanhando e incentivando-me.

A Marcos, “meu amor, meu cúmplice, tudo...”,
a meu lado em todos os momentos.

A meus filhos, Florencia e Gabriel,
surpreendendo-nos com suas
perguntas e descobertas,
ao seus ritmos e com seus tempos,
aprendendo algo novo a cada dia.

Agradecimentos

Ao meu orientador, o Prof. Fernando Araújo-Moreira pelos muitos ensinamentos, a paciência e a confiança para realizar este trabalho. Também pela grande amizade e o apoio em todos estes anos.

Ao Instituto de Física da Faculdade de Engenharia (UdelaR) pelo apoio para me afastar do meu trabalho durante parte importante da duração deste doutorado.

A Capes pelo apoio financeiro através do Convenio de Cooperação PEC-PG.

Ao Prof. Alvaro Mombrú por sua ajuda com a interpretação dos análises de DRX, e também pelas sugestões.

A Alexandre Lanfredi pela amizade e pela grande colaboração em varias etapas deste trabalho.

Ao Prof. Claudio Cardoso pelas muitas sugestões e as discussões ao longo do desenvolvimento deste trabalho e pela ajuda na realização das medidas.

Ao Prof. Pedro Nascente pela realização das medidas de XPS e a sua ajuda com a interpretação dos resultados.

A todos os colegas do grupo de Materiais e Dispositivos, pela amizade, pelo apoio e a disposição a ajudar em todo momento.

Quero agradecer especialmente a Victor Garcia e Leonélio Cicetto pela grande ajuda prestada ao longo deste trabalho, pelas discussões e conversas nas muitas horas passadas no laboratório e principalmente pela amizade e apoio. Também aos alunos de IC que estiveram vinculados a este projeto, Rafael e Christhiano.

A todo o pessoal do Liec, alunos, técnicos e professores, pela grande colaboração em varias etapas deste trabalho, e pelas sugestões realizadas durante a preparação das amostras.

A Maira, Mauricio e Valentin, a nossa “família” uruguaia em São Carlos, por todos os momentos compartilhados.

A Mirella, Simone e Fernando, Flavia e Gil, e seus filhos Marcella, Bruno e Bianca pelos bons momentos e o carinho que tiveram pela Florencia.

A Barbara pelas longas conversas e pela ajuda em vários momentos.

Aos todos os grandes amigos que desde Uruguai (ou algum outro lugar do mundo) estiveram sempre presentes. Em especial a Laura, Leti, Gabi e Paola por todos estes anos de amizade.

A toda nossa família que esteve sempre perto.

A minha mãe e meu pai, Raquel e Geza, apoiando-nos em todos os momentos.

Ao Marcos por seu amor, apoio e compreensão sempre.

Resumo

Um dos supercondutores de alta temperatura crítica mais estudado é o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123) assim como as diferentes substituições de átomos da família das terras raras no sítio do Y. Geralmente estas substituições não têm efeitos importantes nas propriedades magnéticas e supercondutoras. Uma exceção a este comportamento é a substituição parcial ou total do Y pelo Pr ($\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ – PrY-123) onde a temperatura crítica diminui até se perder a supercondutividade para um certo valor crítico de x. Entretanto, o mecanismo responsável pela supressão da supercondutividade nesta família ainda não é bem entendido existindo uma grande controvérsia na literatura a respeito. Na última década foi reportada supercondutividade em amostras de Pr-123 onde o método de síntese aparece como responsável pela formação, ou não, da fase supercondutora abrindo ainda mais a discussão sobre o assunto. Na literatura observamos que, enquanto para alguns autores o Pr-123 é um material não supercondutor intrínseco, para outros o método de preparação influencia significativamente na formação da provável fase supercondutora.

O objetivo deste trabalho de doutorado foi realizar um estudo sistemático da influência das condições de síntese nas propriedades supercondutoras de amostras policristalinas da série PrY-123. Para isso, foram preparadas amostras policristalinas seguindo o método dos precursores poliméricos. Essa rota química é reconhecida por produzir amostras muito homogêneas e por diminuir a formação de fases secundárias, quando comparado com o método tradicional de reação estado sólido. Também, uma etapa essencial deste trabalho foi estudar a influência nas propriedades finais das amostras da atmosfera usada tanto durante o processo de calcinação quanto da sinterização, através do uso de oxigênio ou argônio.

A qualidade das amostras foi estudada pelas técnicas de difração de raios-x (DRX), de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoelétrons excitador por raios-x (XPS). Para o estudo das propriedades supercondutoras foram realizadas medidas de suscetibilidade magnética AC e DC e curvas $I \times V$.

Os resultados para as amostras sintetizadas em atmosfera de argônio indicaram que a série toda, incluindo o Pr-123 puro, é supercondutora a temperaturas da ordem de 90 K. Também encontramos que, para conteúdos de Pr até 0,4, a temperatura de transição é maior nas amostras preparadas em atmosfera de argônio, quando comparada com a obtida para amostras preparadas em atmosfera de oxigênio.

Já no final deste trabalho de doutoramento, através dos resultados obtidos no mestrado de Leonélio Cichetto Júnior (pertencente ao mesmo grupo de pesquisa), verificamos que monocristais de YPr-123 também obedecem à mesma Física aqui descrita. Dessa maneira, podemos afirmar que o aparecimento de supercondutividade em toda a família YPr-123 está intrinsecamente associado apenas às condições de preparação (calcinação e sinterização) da amostra. Ambos os resultados (para mono e policristais) demonstram que as teorias vigentes para explicar a não supercondutividade em Pr-123 devem ser revisadas.

Abstract

One of the most studied high T_C superconductor is the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y-123) as well as the different substitutions on the Y site for different rare earth elements. Generally, this does not show important effects on the magnetic and superconducting properties. One exception to this behavior is the partial or total substitution of Y for Pr ($\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ – PrY-123) for which critical temperature diminishes and superconductivity is quenched for a certain value of x . However, the mechanism responsible for this suppression is not understood yet existing in the literature a great controversy about it. Moreover, in the last decade, superconductivity in Pr-123 samples has been reported for some authors where the method of syntheses appears to be responsible for the formation, or not, of the superconducting phase. These results opening still more the discussion of this topic. While for some authors Pr-123 is an intrinsic non superconductor, for others is the method of syntheses that influences significantly in the formation of the probable superconducting phase.

In this thesis we present a systematic study on the influence of synthesis conditions in the superconducting properties of polycrystalline samples of PrY-123. For this study, bulk polycrystalline samples were prepared by following a chemical route based in a modified polymeric precursor method. This method is recognized to produce very homogeneous samples reducing the presence of secondary phases, in comparison with the traditional method of solid-state reaction. Also, an essential part of this work was study how internal atmosphere using during both calcination and sinterization is influencing on the final properties of the samples. For study this we used oxygen and argon atmosphere.

The phase purity and the structural characteristics of our samples were confirmed by scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). We have measured the temperature dependence of both DC and AC magnetic susceptibility for the study of the superconductor properties and $I \times V$ curves.

The results indicated that for samples synthesized on argon atmosphere, the whole YPr-123 family, including pure Pr-123, is superconductor in temperatures between of about 90 K. We also found that the superconducting transition temperature increase in samples prepared in argon respect to the samples prepared in oxygen (for the same Pr composition), when Pr concentration is less than 0.5.

At the end of this work, through the results attained on the master work of Leonélio Cichetto Júnior (belonging to the same research group), we verified that YPr-123 single-crystalline samples obeyed the same Physics that we describe for polycrystalline samples. Therefore, we can affirm that the existence of superconductivity for all the family YPr-123 is intrinsically associated to, and only to, syntheses conditions (calcination and sinterization).

Both results (for polycrystalline and for single-crystals samples) demonstrate that theories for explain the Pr-123 non superconducting must be revised.

Lista de abreviaturas e siglas

AC - Acido cítrico

BCS - Bardeen, Cooper e Shrieffer

DRX – Difração de raios-x

EDX - Espectroscopia de energia dispersiva por raios-x

EG - Etilenoglicol

EXAFS - espectroscopia da estrutura fina de absorção (*Extended x-ray absorption fine structure*)

FC – Resfriamento em presença de campo magnético (*Field Cooling*)

FM - Fehrembacher e Rice

GA – Gorkov – Abrikosov

GL – Ginzburg - Landau

GMD - Grupo de Materiais e Dispositivos

HTS – Supercondutor de alta temperatura critica (*High temperature superconductor*)

LM - A. I. Lichtenstein e I. I. Mazin

LTS – Supercondutor de baixa temperatura crítica (*Low temperature superconductor*)

LDA – Aproximação de densidade local (*Local Density Approximation*)

LSDA - Aproximação de densidade local de spin

NMR - Ressonância magnética nuclear (*nuclear magnetic resonance*)

PLD - Deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*)

RKKY – Ruderman, Kittel, Kasuya e Yosida

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (*x-ray photoelectron spectroscopy*)

ZFC – Resfriamento em ausência de campo magnético (*zero field cooling*)

Lista de símbolos

B – indução magnética (Oe)

C – constante de Curie

e - carga do elétron

E - campo elétrico (mV/cm)

f - frequência (Hz)

f_g - fração volumétrica dos grãos

h - constante de Planck

h_{AC} – campo magnético alternado aplicado (Oe)

H_{DC} – campo magnético (Oe)

I - corrente elétrica (mA)

J - densidade de corrente (mA/cm²)

k_B - constante de Boltzmann

n - densidade total de elétrons

n_S - densidade de superelétrons

n_N - densidade de elétrons normais

N – concentração de íons paramagnéticos

V – Diferencia de potencial (mV)

T - temperatura absoluta (K)

T_C – Temperatura de transição supercondutora (K)

T_N – Temperatura de Néel (K)

U_0 energia livre de ativação

χ - suscetibilidade magnética (emu, emu/g)

Δ - gap supercondutor

Φ_0 - unidade quantizada de fluxo magnético

λ_L - profundidade de penetração de London (nm)

ξ - comprimento de coerência (nm)

μ - momento magnético dos íons (μ_B)

μ_B - magnetom de Bohr

θ - temperatura de Curie-Weiss (K)

θ_D - temperatura de Debye

Sumário

Capítulo 1	Introdução	1
Capítulo 2	Conceitos fundamentais da supercondutividade.....	4
2.1	Resistência zero	4
2.2	Efeito Meissner	6
2.3	Corrente e campo crítico.....	7
2.4	Teoria de London - Modelo dos dois fluidos.....	9
2.5	Profundidade de penetração de London.....	12
2.6	Comprimento de coerência	12
2.7	Pares de Cooper	13
2.8	Supercondutores tipo I e tipo II	16
2.9	Estado misto - Fenômenos associados a vórtices	22
2.9.1	Flux-pinning, Flux-Creep e Flux-Flow.....	22
2.9.2	Forças que atuam sobre os vórtices	22
2.9.3	Relação com as curvas $I \times V$	24
2.10	Ordenamento magnético	26
2.11	Determinação de T_C	28
2.12	Supercondutores granulares.....	29
2.12.1	Estimativa da fração volumétrica dos grãos supercondutores	32
2.12.2	Curvas de magnetização DC.....	32
Capítulo 3	A família PrRe-123.....	35
3.1	Supercondutividade de alta temperatura crítica.....	35
3.2	O Y-123	37
3.3	O Pr no Y-123.....	41
3.3.1	Propriedades das terras raras	42
3.3.2	Os outros membros da família Re-123	45
3.4	Propriedades do Pr-123 e da família YPr-123	45
3.4.1	Estruturais.....	45
3.4.2	Efeito do tamanho do Raio iônico	47
3.4.3	Valência do Pr.....	48
3.5	Ordenamento magnético.....	50
3.6	Outras substituições no sítio Re para família Re(1)Re(2)-123	50

Capítulo 4	Modelos para o Pr-123	52
4.1	Modelos para explicar porque o Pr-123 não é supercondutor	55
4.1.1	Hibridização de orbitais	55
4.1.2	Modelo “Magnetic Pair Breaking”	61
4.1.3	Hole Filling	65
4.1.4	Pr-123 supercondutor - Pr nos sítios do Ba	67
4.2	Resumo dos modelos	72
4.3	Revisão de Resultados Experimentais – Evidência de supercondutividade em Pr-123	73
4.3.1	Em filmes finos	73
4.3.2	Em monocristais	75
4.3.3	Em policristais	76
Capítulo 5	Técnicas experimentais	80
5.1	Revisão das técnicas de preparação de óxidos supercondutores - Técnica de sol-gel	80
5.2	Difração de raio-X (DRX)	84
5.3	Microscopia eletrônica de varredura	84
5.4	Medidas de susceptibilidade magnética AC	84
5.4.1	Descrição da técnica	84
5.4.2	Montagem experimental	85
5.5	Medidas de suscetibilidade magnética DC	89
5.6	Medidas de transporte	90
5.7	Medidas de XPS (Espectroscopia de fotoeletrons excitados por raios-x)	92
Capítulo 6	- Amostras estudadas	93
6.1	Rota seguida para a preparação das amostras	93
6.1.1	Pó precursor	93
6.1.2	Rota para a preparação das amostras a partir do pó precursor	96
6.2	As amostras	97
Capítulo 7	Resultados e Discussão	100
7.1	Influência das Condições de Calcinação - Caracterização estrutural	100
7.2	Influência das condições de Sinterização	104
7.2.1	Caracterização estrutural – DRX e análise de Rietveld	104
7.2.2	Parâmetros estruturais	109
7.2.3	Caracterizações por MEV	114
7.2.4	Discussões dos resultados dos MEV	123
7.3	Transição supercondutora	124
7.3.1	Possíveis combinações de atmosfera na calcinação / sinterização	124
7.3.2	Amostras com baixo conteúdo de Pr – Pr01 a Pr04	126

7.3.3 Pr05 e Pr06	131
7.3.4 Discussão até Pr06.....	134
7.3.5 Amostras com alto conteúdo de Pr	135
7.4 Comentários	141
7.5 Parâmetros estruturais.....	143
7.6 Transição magnética de baixa temperatura.....	147
7.7 Medidas de XPS.....	152
7.8 Curvas IXV	157
7.8.1 Descrição das medidas e resultados gerais	157
7.8.2 Discussão geral	159
Capítulo 8 Conclusões.....	166
Publicações	169
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	172

Lista de Figuras

Figura 2-1 - Resistividade na região da transição supercondutora para (a) um supercondutor de baixa temperatura crítica (b) um supercondutor de alta temperatura crítica ^[7]	5
Figura 2-2- Efeito de esfriar um material supercondutor (esquerda) e um condutor perfeito (direita) nas condições de <i>zero field cooling</i> (ZFC) e <i>field cooling</i> (FC) (Modificada de ^[7])......	7
Figura 2-3 – Superfície crítica para um supercondutor definida pelos valores crítico do campo magnético, corrente e temperatura. Para pontos dentro dessa superfície o material está no estado supercondutor e para outros valores, ele se encontra no estado normal (Extraída da Ref. ^[7])......	9
Figura 2-4 – Dependência da densidade de superelétrons com a temperatura no estado normal e no estado supercondutor.....	10
Figura 2-5 – Esquema da interação entre dois elétrons via os fônons da rede.....	14
Figura 2-6 – Ilustração da atração entre dois elétrons medida pelos fônons da rede.....	14
Figura 2-7 – Dependência com a temperatura do <i>gap</i> supercondutor de acordo com a teoria BCS ^[5]	16
Figura 2-8 – Diagrama de fase magnética (H, T) para um supercondutor tipo II mostrando as diferentes regiões dependendo do valor da temperatura e do campo magnético aplicado (da Ref. ^[33]).	18
Figura 2-9 Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor (a) tipo I e (b) tipo II.....	19
Figura 2-10 (a) Vórtices de fluxo magnético (b) sobreposição de vórtices, (c) um vórtice de fluxo de campo magnético ^[7]	20
Figura 2-11 – Comportamento do número de superelétrons e decaimento do campo magnético dentro do supercondutor (a) tipo I, onde $\xi > \lambda$ e (b) tipo II, onde $\xi < \lambda$	21
Figura 2-13 – Gráfico da dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura para um material antiferromagnético. Para temperaturas abaixo da temperatura de Néel, T_N , os spins têm um alinhamento antiparalelo.	27
Figura 2-14 – Suscetibilidade AC vs. Temperatura para amostra de $(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ para diferentes valores do campo AC aplicado, mostrando a transição supercondutora intrínseca em 107,6 K, e uma segunda transição a temperaturas menores decorrente de efeitos de acoplamento (da Ref. ^[26]).	31
Figura 2-15 – Curvas da suscetibilidade DC para uma amostra formada por regiões supercondutoras e regiões não supercondutoras mostrando (a) cada componente separadamente e (b) a resposta da amostra inteira, supondo que a parte paramagnética é muito maior que a diamagnética.....	34
Figura-3-1 – Estrutura de planos no composto Y-123 ^[29]	36
Figura 3-2 - Estrutura do Y – 123 mostrando os diferentes planos que o compõem, e os grupos do tipo perovskita ^[7]	38

Figura 3-3 – Esquema da célula unitária do Y-123, mostrando a denominação dos sítios dos átomos de oxigênio e de cobre.	40
Figura 3-4 - Variação da temperatura de transição supercondutora, T_C , com o conteúdo de oxigênio ^[27] ..	41
Figura 3-5 – Raio iônico dos elementos das terras raras em função do número atômico (Dados obtidos da Ref. ^[50])	44
Figura 3-6 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária para o composto $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_7$ ^[14]	47
Figura 3-7 - Temperatura crítica para diferentes elementos das terras	48
Figura 4-1 - Orbitais de simetria f para o átomo de Pr	56
Figura 4-2 – Representação dos oito orbitais do oxigênio apontando ao sítio do Pr, e mostrando o acoplamento com os orbitais f do Pr (da Ref. ^[15])	56
Figura 4-3 – Esquema dos Bi- planos $PrCu_2O_4$	57
Figura 4-4 – T_C vs. concentração de Pr para amostras de PrRe-123, Re=Er, Y, Dy, Gd, Eu ^[17]	62
Figura 4-5 – Temperatura de transição reduzida $T_C/T_C(0)$ vs. concentração de Pr normalizado ao valor crítico ^[17]	63
Figura 4-6 – Temperatura de transição normalizada vs. conteúdo de Pr no Pr-123 e vs. deficiência de oxigênio no Y-123 ^[60]	63
Figura 4-7 – T_C vs. concentração de Pr. A linha pontilhada representa a função que descreve unicamente o efeito de <i>hole filling</i> e a linha contínua é a função que considera <i>hole filling</i> e <i>pair breaking</i> ^[18]	66
Figura 4-8 – Comparação da estrutura do Pr-123 com e sem ocupação do sítio O5 que, segundo Blackstead, diferencia o Pr-123 supercondutor do não supercondutor ^[71]	68
Figura 4-9 - Esquema dos modelos encontrados na literatura para explicar o comportamento do Pr-123 ..	72
Figura 4-10 – Mudança da resistividade superficial vs. temperatura para um filme de Pr-123, associada à supercondutividade de um 7 % da amostra em 92 K ^[22]	74
Figura 4-11 – Suscetibilidade DC vs. temperatura, para filme de Pr-123 ($H_{DC}=500$ Oe) mostrando a transição supercondutora em 111 K ^[20]	75
Figura 4-12 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para monocristal de Pr-123 ^[93]	76
Figura 4-13 – Magnetização vs. temperatura, para policristal de Pr-123 ^[23]	77
Figura 4-14 – Curva da magnetização vs. campo magnético aplicado, para policristal de Pr-123 ^[23]	78
Figura 4-15 – Curva do calor específico vs. temperatura para policristal de Pr-123 ^[23]	79
Figura 5-1 – Esquema da reação envolvida no método de Pechini	82
Figura 5-2 – Esquema das reações envolvidas no método dos precursores poliméricos, mostrando a obtenção do pó homogêneo a partir da rede polimérica.	83
Figura 5-3 – Esquema do suscetômetro usado para medidas da susceptibilidade magnética AC.....	86
Figura 5-4 – Bobinas secundárias usadas no suscetômetro	87

Figura 5-5 – Esquema da montagem da amostra no criostato.....	88
Figura 5-6 – Foto do porta-amostras usado nas medidas de susceptibilidade AC	88
Figura 5-7 – Foto do porta-amostras colocado no dedo frio do criostato	89
Figura 5-8 – Esquema da colocação em linha dos quatro terminais para medidas de resistividade elétrica.	90
Figura 5-9 – Esquema do circuito equivalente nas medidas de resistividade pelo método das quatro terminais.....	91
Figura 6-1 – Reagentes utilizados para a preparação do pó precursor ($\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{Y}_2\text{O}_3$, BaCO_3 , CuO) , diluídos em ácido nítrico.....	94
Figura 6-2 – Fotos das etapas 2 e 3 mostrando a mudança na cor da solução quando o pH é aumentado. Na última foto já se observa uma importante evaporação da água, para a posterior formação do <i>gel</i>	94
Figura 6-3 – Foto do pó obtido após a queima do polímero.	95
Figura 6-4 - Diagrama das etapas para a preparação do pó precursor.....	96
Figura 6-5 – Diagrama das etapas para a preparação das amostras a partir do pó precursor.....	97
Figura 7-1 – DRX para amostras com 40 % de Pr após calcinação em (a) oxigênio, (b) argônio.	101
Figura 7-2 – DRX para amostras com fração de Pr de (a) 10 % (b) 40 % e (c) 100 % após calcinação em oxigênio. Somente estão indicados os picos principais de cada fase.	102
Figura 7-3 - DRX para amostras com fração de Pr de 100 % após calcinação sob atmosfera de (a) oxigênio (b) argônio . Somente estão indicados os picos principais de cada fase.	103
Figura 7-4 – Gráfico do difratograma da amostra com 10 % de Pr sinterizada em atmosfera de oxigênio (Pr01-M1).....	104
Figura 7-5 – Gráfico do difratograma da amostra com 20 % de Pr sinterizada em atmosfera de oxigênio (Pr02-M1).....	105
Figura 7-6 – Gráfico do difratograma da amostra com 20 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr02-M3).....	105
Figura 7-7 - Gráfico do difratograma da amostra com 30 % de Pr sinterizada em atmosfera de oxigênio (Pr03-M1).....	106
Figura 7-8 - Gráfico do difratograma da amostra com 30 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr03-M2).....	106
Figura 7-9 - Gráfico do difratograma da amostra com 50 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr05- M1).....	107
Figura 7-10 - Gráfico do difratograma da amostra com 60 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr06-M1).....	107
Figura 7-11 - Gráfico do difratograma da amostra com 80 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr08-M1).....	108

Figura 7-12 - Gráfico do difratograma da amostra com 90 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr09-M1).....	108
Figura 7-13 – Valores dos parâmetros de rede para as amostras sinterizadas em argônio. As linhas são apenas um guia visual, para mostrar a tendência destes valores.	110
Figura 7-14 – Imagem da superfície da amostra com 10 % de Pr (Pr01-M1) preparada em atmosfera de oxigênio, obtida no MEV com aumento 1000 X.....	114
Figura 7-15 - Imagem da superfície da amostra com 10 % de Pr (Pr01-M1) preparada em atmosfera de oxigênio obtida no FEG com aumento 2000 X.....	115
Figura 7-16 - Imagem da superfície da amostra com 10 % de Pr (Pr01-M2) preparada em atmosfera de argônio com aumento 1000 X.	115
Figura 7-17 - Imagem da superfície da amostra com 10 % de Pr (Pr01-M2) preparada em atmosfera de argônio com aumento 5000 X.	116
Figura 7-18 - Imagem obtida por FEG da superfície da amostra Pr03-M1 com aumento de 2000 X.	117
Figura 7-19 – Imagem obtida por FEG da superfície da amostra Pr03M1 com aumento de 7360 X.	117
Figura 7-20 - Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Pr03M2 com aumento de 2000 X.	118
Figura 7-21 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Pr04M1 com aumento de 500 X.....	118
Figura 7-22 – Detalhe ampliado da Figura 7-22 (MEV da amostra Pr04M1)	119
Figura 7-23 Imagem obtida por MEV para amostra Pr04M2 com aumento de 2000 X.	119
Figura 7-24 – Detalhe ampliado da Figura 7-23 (MEV da amostra Pr04M2)	120
Figura 7-25 - Imagem obtida por MEV para amostra Pr05M1 com aumento de 2000 X.....	120
Figura 7-26 - Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Pr06M1 com aumento de 1000X.	121
Figura 7-27 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Pr06M1 com aumento de 7000X.....	121
Figura 7-28 Imagem obtida por MEV para a superfície da amostra com 80 % de Pr preparada em atmosfera de argônio, Pr08 M1 com aumento de 2000 X.....	122
Figura 7-29 - Imagem obtida por MEV para a superfície da amostra com 90 % de Pr preparada em atmosfera de argônio, Pr 09 M1 – 2000 X.	122
Figura 7-30 - Imagem obtida por MEV para a superfície da amostra com 100 % de Pr preparada em atmosfera de argônio, Pr1 M1 – 5000 X	123
Figura 7-31 – Comparação da suscetibilidade magnética DC para as amostras com 20 % de Pr, para as diferentes combinações de atmosfera na calcinação e na sinterização. $H_{DC}=200$ Oe.	125
Figura 7-32 – Suscetibilidade magnética DC em condições de FC e ZFC em função da temperatura absoluta para a amostra Pr02-M3 com 20 % de Pr, preparada sob fluxo de argônio. $H_{DC}=200$ Oe...	126
Figura 7-33 – Gráfico da suscetibilidade magnética AC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 10 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (M2) ($h_{AC}= 0,35$ Oe, $f = 42$ kHz).....	127

Figura 7-34 - Gráfico da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 10 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (M2). Inset: ampliação da região de transição supercondutora. $H_{DC}=200$ Oe.	128
Figura 7-35 (a) - Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 20 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (Pr02-M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (Pr02-M2). $H_{DC}=200$ Oe.	129
Figura 7.35 (b) - Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absolut a para duas amostras com fração de Pr de 20 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (Pr02-M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (Pr02-M2), mostrando-se a região da transição. $H_{DC}=200$ Oe.	129
Figura 7-36 – Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 30 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (Pr03M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (Pr03M2). $H_{DC}=200$ Oe.	130
Figura 7-37 - Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 40 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a primeira (Pr04-M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a segunda (Pr04-M2) ; $H_{DC}=200$ Oe.	131
Figura 7-38 - Gráfico da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para amostra com fração de Pr de 60 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio (Pr06M1), $H_{DC}=200$ Oe.	133
Figura 7-39 - Gráfico da suscetibilidade (DC) em função da temperatura para amostra com fração de Pr de 60 % sintetizada sob atmosfera de argônio (Pr06-M1) após subtrair background paramagnético, $H_{DC}=200$ Oe.	134
Figura 7-40 – Gráfico da temperatura de transição obtidas das medidas de suscetibilidade DC, para amostras com conteúdos de Pr até 60 % sintetizadas (calcinadas e sinterizadas) em atmosfera de argônio. A linha pontilhada é apenas um guia visual para mostrar a tendência dos pontos. A barra de erro é menor do que o tamanho do símbolo.	135
Figura 7-41 - Gráfico da suscetibilidade magnética DC para amostra a com 80 % de Pr (Pr08-M1) sintetizada (calcinada e sinterizada) em atmosfera de argônio ($H_{DC}=200$ Oe).	136
Figura 7-42 - Suscetibilidade magnética AC em função da temperatura para a amostra com 80 % de Pr, sintetizada (calcinada e sinterizada) em atmosfera de argônio ($h_{AC}= 0,35$ Oe, $f= 42$ kHz).	136
Figura 7-43 Gráfico da suscetibilidade magnética DC para a amostra com 80 % de Pr (Pr08-M1) sintetizada (calcinada e sinterizada) em atmosfera de argônio, após subtrair background paramagnético ($H_{DC}=200$ Oe).	137
Figura 7-44 Suscetibilidade magnética AC para a amostra com 90 % de Pr – Pr09M1 ($h_{AC} 0,4$ Oe, $f=32$ kHz).	138
Figura 7-45 – Suscetibilidade magnética DC para a amostra com 90 % de Pr após subtrair background paramagnético. $H_{DC}=200$ Oe.	139
Figura 7-46 – Suscetibilidade AC para amostra com 100 % de Pr – Pr1M1 ($h_{AC} 0,4$ Oe, $f=32$ kHz)	140

Figura 7-47 – Magnetização DC para a amostra com 100 % de Pr após subtrair o background paramagnético. $H_{DC}=20$ Oe.....	140
Figura 7-48 – Temperatura de transição em função da concentração de Pr, para a série de amostras sintetizadas em atmosfera de argônio.....	142
Figura 7-49 – Temperatura crítica (T_C) vs. concentração de Pr (x), para monocristais de YPr-123, obtidos pelo L. Cichetto ^[105]	143
Figura 7-50 - Distorção ortorrômbica para as amostras sintetizadas em argônio (comparação com resultados da literatura para amostras sintetizadas em oxigênio).....	145
Figura 7-51 - Parâmetro de rede c em função da concentração de Pr para as amostras preparadas (calcinaadas e sinterizadas) em atmosfera de argônio em comparação com as amostras preparadas em oxigênio e valores da literatura obtidos da ref.[14]. A barra de erro é menor que o símbolo para a maioria das amostras. A linha pontilhada é apenas um guia visual que mostra a tendência do valor do parâmetro de rede c das amostras preparadas em argônio.	146
Figura 7-52 – Suscetibilidade magnética DC para as amostras com 10, 20, 30 e 40 % de Pr, sintetizadas (calcinaadas e sinterizadas) em argônio, mostrando a região de baixas temperaturas, onde foi verificada a existência de uma transição antiferromagnética.....	147
Figura 7-53 – Suscetibilidade magnética DC vs. temperatura para amostra com 60 % de Pr.....	148
Figura 7-54– Suscetibilidade magnética DC vs. temperatura para amostra com 80 % de Pr.....	149
Figura 7-55 – Suscetibilidade magnética DC vs. temperatura para amostra com 90 % de Pr, após subtrair background paramagnético, mostrando somente a região de baixas temperaturas. $H_{DC}=200$ Oe.....	149
Figura 7-56 – Suscetibilidade magnética DC vs. temperatura para amostra com 100 % de Pr.....	150
Figura 7-57 – Temperatura da transição antiferromagnética, ou temperatura de Néel, T_N , a baixas temperaturas em função da concentração de Pr.....	150
Figura 7-58 – Gráfico da magnetização DC para a amostra Pr1M1, num ciclo completo de aquecimento-esfriamento (ZFC-FC). $H_{DC}= 20$ Oe.....	151
Figura 7-59 Espectro total de XPS para amostra Pr06M1.....	152
Figura 7-60 – Comparação dos espectros do Ba 3d para as amostras com 90 %, 50 % e 20 % de Pr sintetizadas em atmosfera de argônio.....	154
Figura 7-61 – Espectro do Cu 2p (com superposição dos picos do Pr 3d) para amostra com 90 % de Pr preparada em atmosfera de argônio.....	155
Figura 7-62 – Espectro correspondente à região do pico 1s do O, para amostra com 90 % de Pr, preparada em atmosfera de argônio.....	157
Figura 7-63 Curvas Voltagem/corrente para a amostra de Y-123 para diferentes temperaturas.....	159
Figura 7-64 Curvas Voltagem/corrente para a amostra com 10 % de Pr, para diferentes temperaturas...	160
Figura 7-65- Curvas Voltagem/corrente para a amostra com 30 % de Pr, para diferentes temperaturas..	160

Figura 7-66 – Dependência da temperatura normalizada da corrente crítica e o expoente, calculados para diferentes temperaturas a partir das curvas voltagem/corrente, usando o modelo descrito nas eq. 24-26 para amostra de Y-123.	163
Figura 7-67 Dependência da temperatura normalizada da corrente crítica e o expoente, calculados para diferentes temperaturas a partir das curvas voltagem/corrente, usando o modelo descrito nas eq. 24-26 para amostra com 10 % de Pr (Pr01-M1).....	163
Figura 7-68 - Dependência da temperatura normalizada da corrente crítica e o expoente, calculados para diferentes temperaturas a partir das curvas voltagem/corrente, usando o modelo descrito nas eq. 24-26 para amostra com 30 % de Pr (Pr03-M1).....	164

Lista de Tabelas

Tabela 3-1 Propriedades das terras raras: número atômico, número de elétrons da camada 4f, raio iônico efetivo e momento magnético (valores obtidos da Ref. ^[50]).....	43
Tabela 4-1 - Resumo dos modelos existentes para explicar por que o Pr-123 não seria supercondutor.....	54
Tabela 4-2 - Resumo dos principais resultados de supercondutividade em amostras de Pr-123 obtidas por diferentes grupos.	79
Tabela 6-1 - Relação das amostras preparadas.....	99
Tabela 7-1 - Parâmetros estruturais das amostras obtidos dos análises de DRX mediante refinamento Rietveld.	109
Tabela 7-2 – Posições atômicas para a amostra com 20 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr02-M3).....	110
Tabela 7-3 - Posições atômicas para a amostra com 50 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr05-M1).....	111
Tabela 7-4 - Posições atômicas para a amostra com 60 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr06-M1).....	111
Tabela 7-5 Posições atômicas para a amostra com 80 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr08-M1).....	112
Tabela 7-6 Posições atômicas para a amostra com 100 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr1-M1).....	112
Tabela 7-7 - Temperatura de transição supercondutora para as amostras com 20 % de Pr	125
Tabela 7-8 - Comparação das temperaturas de transição para as amostras com conteúdos de Pr entre 0,1 e 0,3, sintetizadas (calcinadas e sinterizadas) em atmosfera de oxigênio e argônio, obtidas das medidas de suscetibilidade DC.....	130
Tabela 7-9 – Resultado da medida de EDX para amostra com 100 % de Pr mostrando a percentagem dos elementos presentes na amostra. Cada coluna corresponde a diferentes regiões sobre os grãos da amostra.	141
Tabela 7-10 – Valores de T_C (obtidos das curvas de suscetibilidade AC), parâmetros do ajuste (T_p e $I_C(0)$) e valores estimados para $\lambda_{ab}(0)$ e $\xi_{eff}(0)$, das curvas de voltagem/corrente a diferentes temperaturas, para as amostras de Y-123, Pr01 e Pr03.....	164

Capítulo 1 Introdução

Os materiais supercondutores têm sido extensamente estudados desde seu descobrimento já que devido a suas propriedades elétricas e magnéticas resultam de interesse tanto científico como tecnológico apresentando numerosas aplicações. Com o descobrimento dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTS) no ano 1986^[1], e particularmente do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ no ano 1987^[2], ampliam-se as possibilidades das suas aplicações ao superar a temperatura de transição a barreira do nitrogênio líquido (77 K). A partir daí surge também um grande esforço por entender os fenômenos responsáveis deste comportamento e os mecanismos fundamentais a eles associados, não se encontrando até agora uma teoria fechada que explique completamente os HTS. A teoria BCS^[3], formulada na década de 1950, fornece explicação apenas para os supercondutores convencionais, ou de baixa temperatura crítica (LTS). Um dos supercondutores mais estudados é o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (ver, por exemplo^[2,4-8]) e as diferentes substituições no sítio do Y por elementos da família das terras raras^[9-11]. Esta família se denomina comumente Re-123 (Re=terra rara) devido à relação estequiométrica dos átomos Re:Ba:Cu (1:2:3)^[8]. Este material tem uma temperatura crítica acima de 90 K, e tem se encontrado que a estrutura cristalina, a temperatura crítica e as propriedades no estado normal não mudam significativamente para os outros membros da família Re-123^[9-11], com a exceção da substituição por Pr (além do Ce e o Tb que não formam a fase 123, o Pm que não é estável e até o presente não foi sintetizado). O Pr-123 foi considerado durante muitos anos como um isolante intrínseco^[12,13]. A substituição parcial e total de Pr é uma das que apresenta efeitos ainda não entendidos para a família das Re-123. Esta substituição faz com que o YPr-123 perca as suas propriedades supercondutoras a partir de uma fração crítica de Pr (quando a síntese é realizada em atmosfera de oxigênio) (^[12,14] entre outros). Segundo alguns autores^[14-19] nesta família, a substituição do Pr nos sítios da Re levaria *necessariamente* à destruição da supercondutividade. De acordo com outros autores, o

método de preparação influenciaria significativamente na formação da provável fase supercondutora^[20-23], existindo assim na literatura uma grande controvérsia a respeito. Nas décadas de 1990 e 2000 surgiram varias teorias tentando explicar porquê o Pr se comporta de forma diferente às outras terras raras, quando colocado no lugar do Y nestes compostos. A maioria destes modelos é contraditória entre si, e podemos encontrar na literatura uma grande variedade de resultados experimentais a favor ou em contra de todos eles. Posteriormente, vários grupos^[22-24] encontraram evidências experimentais de que o Pr-123 puro poderia ser supercondutor de alta temperatura, só que na época apareceram como casos isolados e não se mostraram muito reproduzíveis. Novamente, outros modelos surgiram tentando explicar este comportamento. Uma das hipóteses levantadas por Araujo-Moreira *et al.*^[20,23,25] é que as condições de síntese estariam influenciando significativamente nas propriedades finais do composto, resultando em um material supercondutor ou não. Como se discutirá neste trabalho, os diferentes modelos e teorias propõem uma origem diferente para a supercondutividade nos HTS.

Um dos principais objetivos propostos para este projeto de doutoramento foi realizar um estudo sistemático da ocorrência - ou não - de supercondutividade na totalidade da família YPr-123 e poder chegar assim a uma conclusão definitiva acerca da existência - ou não - de supercondutividade. Para isso, estudamos a influência das condições de síntese nas propriedades das amostras. Paralelamente a esse estudo, realizamos a análise das propriedades estruturais e magnéticas em geral do YPr-123, a fim de aportar elementos que ajudassem a entender o comportamento destes materiais, assim como dos HTS em geral.

Finalmente, o principal objetivo deste projeto foi dar subsídios para fechar a discussão da existência – ou não - de supercondutividade na família YPr-123, com ênfase no Pr-123.

Após este breve capítulo introdutório, realizamos uma revisão das propriedades físicas gerais dos supercondutores (Capítulo 2), aprofundando naqueles pontos que acreditamos ser de maior importância e relevância para explicar o problema de estudo proposto, e analisar os resultados obtidos.

No Capítulo 3 detalhamos as propriedades da família YPr-123. Realizamos também uma ampla revisão das publicações existentes sobre o assunto da existência de supercondutividade no YPr-123. Isso resultou uma tarefa complexa já que encontramos

uma quantidade enorme de trabalhos, sendo o assunto de uma grande controvérsia com resultados experimentais e modelos que apontam nas direções mais diversas, e com resultados muito contraditórios entre si. Certamente, essa situação foi um dos grandes motivos para a realização deste projeto de doutoramento. Esta revisão é apresentada no Capítulo 4 abarcando os modelos propostos pelos diferentes autores assim como os relatos anteriores de supercondutividade em amostras de Pr-123.

As técnicas experimentais utilizadas neste projeto de doutorado são detalhadas no Capítulo 5, aprofundando especialmente na técnica de medida da suscetibilidade AC, por ser a principal técnica utilizada neste trabalho para o estudo da transição supercondutora. Também realizamos neste capítulo uma revisão das técnicas de preparação de óxidos supercondutores, principalmente da técnica dos precursores poliméricos utilizada para a preparação das amostras estudadas nesta Tese.

No Capítulo 6, se detalha a rota seguida para a preparação das amostras assim como as diferentes condições de síntese utilizadas.

No Capítulo 7 apresentamos os resultados obtidos neste trabalho e as discussões dos mesmos. Neste capítulo mostramos as fotografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as curvas de difração de raios-x (DRX), e as curvas de suscetibilidade versus temperatura. Também se apresentam os resultados das medidas de espectroscopia de raios-x (XPS), e curvas de voltagem versus corrente aplicada para algumas das amostras.

No Capítulo 8 descrevemos as conclusões desta Tese de doutoramento e realizamos algumas sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2 Conceitos fundamentais da supercondutividade

Neste capítulo se descrevem as principais propriedades dos materiais supercondutores, aprofundando naqueles aspectos que consideramos serem os mais relevantes para o entendimento dos problemas de estudo desta Tese. Descrevemos as propriedades básicas que definem um material supercondutor, para abordar posteriormente as teorias mais importantes da supercondutividade e os fenômenos associados à presença de vórtices. Discutimos também as características principais dos supercondutores granulares^a.

2.1 Resistência zero

Uma das propriedades que caracteriza um material supercondutor é a queda brusca a zero da resistividade quando a amostra é esfriada abaixo de uma temperatura crítica (T_C), que depende do material.

Num material sólido, a corrente elétrica transportada pelos elétrons de condução pode sofrer espalhamento com impurezas, com defeitos da rede ou também por interações elétron – fônon. O termo na resistividade que provém das impurezas independe da temperatura. Numa rede cristalina perfeita, os elétrons se movimentam pelo cristal sem sofrer espalhamento e, portanto o termo na resistividade será zero. Quando a temperatura é maior que zero, as vibrações produzem deslocamentos dos átomos com relação à suas posições de equilíbrio e, portanto, o cristal já não apresentará uma periodicidade perfeita. Então pode se escrever a resistividade total num condutor metálico como a soma de duas contribuições, uma proveniente dos defeitos e impurezas e outra do espalhamento com os

^a Para este capítulo se utilizou como bibliografia os livros de supercondutividade dos autores: Poole ^[7], Cyrot ^[27], Tinkham ^[28] e Rose-Innes ^[29], exceto quando se indicam outras referências.

fônons da rede.

Para altas temperaturas ($T \gg \theta_D$, onde θ_D é a temperatura de Debye) o número de fônons é proporcional à temperatura e por tanto a resistividade também. Para temperaturas baixas ($T \ll \theta_D$), a resistividade é proporcional a T^5 .

Esta região de temperaturas é chamada região de Bloch. Então somente numa temperatura de 0 K, onde não existe excitação térmica, e para materiais extremamente puros sem distorções da rede, a resistividade poderia ser igual a zero.

Os materiais supercondutores apresentam, portanto uma característica muito especial, já que a sua resistividade tem valor nulo a temperaturas finitas, comportando-se como um condutor perfeito. Para os chamados supercondutores de baixa temperatura a transição acontece na região de Bloch, entretanto que para os de alta temperatura a queda brusca da resistividade acontece na região linear, como se ilustra na Figura 2-1.

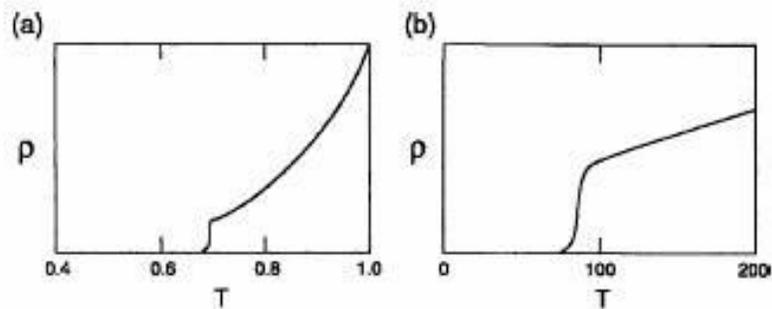


Figura 2-1 - Resistividade na região da transição supercondutora para (a) um supercondutor de baixa temperatura crítica (b) um supercondutor de alta temperatura crítica^[7].

Sendo a queda brusca da resistividade uma das características da transição supercondutora, as medidas de transporte são uma forma direta de determinar e estudar a transição. Na secção 2.11 comentaremos diferentes critérios para definir a temperatura da transição a partir das medidas de resistividade.

2.2 Efeito Meissner

Como foi explicado anteriormente, uma das propriedades de um supercondutor é a queda até zero da resistividade a partir da temperatura crítica, e durante muitos anos essa foi considerada a única propriedade característica de um supercondutor. Mas um supercondutor não é somente um condutor com resistência quase nula já que tem também propriedades magnéticas particulares.

Assim, a segunda propriedade que define a um material supercondutor é o diamagnetismo perfeito ($\chi = -1$) para temperaturas menores à temperatura crítica. Estes materiais têm a propriedade de expelir o fluxo de campo magnético do interior deles. Quando um material no estado supercondutor é colocado num campo magnético, as linhas de campo estarão ao redor dele, sendo o campo no seu interior sempre nulo. Esta característica permite identificar os materiais supercondutores e determinar a transição, usando medidas de suscetibilidade magnética^[7,26].

Devemos diferenciar duas situações diferentes relacionadas ao diamagnetismo perfeito num supercondutor, que são importantes na hora de realizar medidas de suscetibilidade magnética. Quando um material no estado normal é resfriado abaixo de T_C em ausência de campo magnético e colocado num campo magnético já em estado supercondutor (*ZFC-zero field cooling*), o fluxo de campo magnético será *excluído* do interior do supercondutor. Este efeito é chamado de “*exclusão de fluxo magnético*”. Já quando o mesmo material é colocado num campo magnético estando no estado normal e depois é esfriado por debaixo de T_C na presença de um campo magnético (*FC-field cooling*) o fluxo magnético será *expelido* do material. Este fenômeno se conhece como “*expulsão do fluxo magnético*” ou efeito Meissner. Estas duas situações são ilustradas na Figura 2-2 comparando-as com um condutor perfeito. Então, para um material supercondutor, em qualquer uma das seqüências o estado final é de ausência do fluxo magnético do interior da amostra, ou seja, no interior de um material no estado supercondutor $\vec{B} = 0$. Não obstante, mesmo levando ao mesmo resultado final os dois processos não são completamente equivalentes. Em supercondutores granulares, a magnetização em condições de FC geralmente é menor que a ZFC^[7].

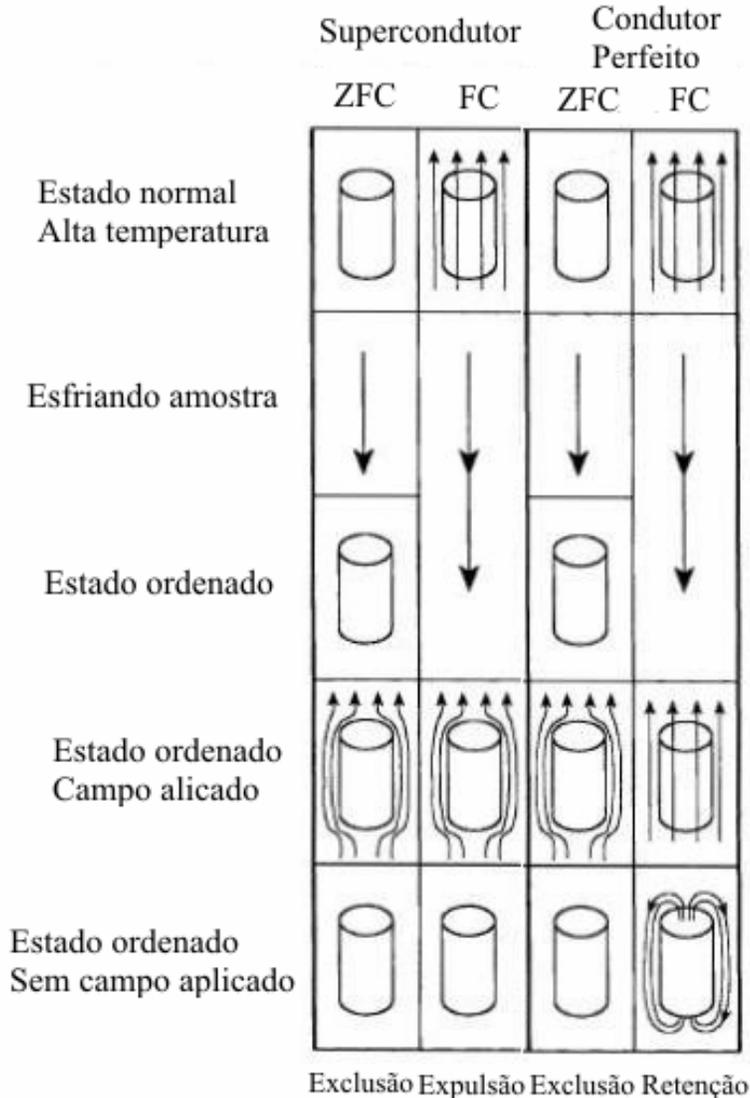


Figura 2-2- Efeito de esfriar um material supercondutor (esquerda) e um condutor perfeito (direita) nas condições de *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) (Modificada de [7]).

2.3 Corrente e campo crítico

A aplicação de um campo magnético suficientemente forte causará uma resistência no material, resultando em que este passe ao estado normal. O valor crítico do campo magnético B_C depende de cada material supercondutor. Abaixo de T_C , o estado

supercondutor tem um valor de energia livre menor que no estado normal, mas adicionalmente se tem uma expulsão do fluxo magnético do interior do material. Isto implica um custo em energia magnética, que tem que ser menor que a energia de condensação ganha ao passar ao estado supercondutor. Quando o campo externo aumenta ao ponto que a energia magnética requerida para manter a expulsão do fluxo é maior que o ganho de energia de condensação, o material voltará ao estado normal^[27]. Esse valor de campo aplicado é chamado de campo crítico (H_C). O campo requerido para destruir a supercondutividade, varia com a temperatura na forma ^[28]:

$$B_C = B_0(1 - (T/T_C)^2) \quad (1)$$

Da mesma maneira, existe um valor da corrente de transporte crítica J_C a partir da qual o material volta ao estado normal. Podemos então definir uma superfície crítica, determinada pelos valores de T_C , B_C e J_C dentro da qual o material é supercondutor, e fora dela o material está no estado normal, como se observa na Figura 2-3.

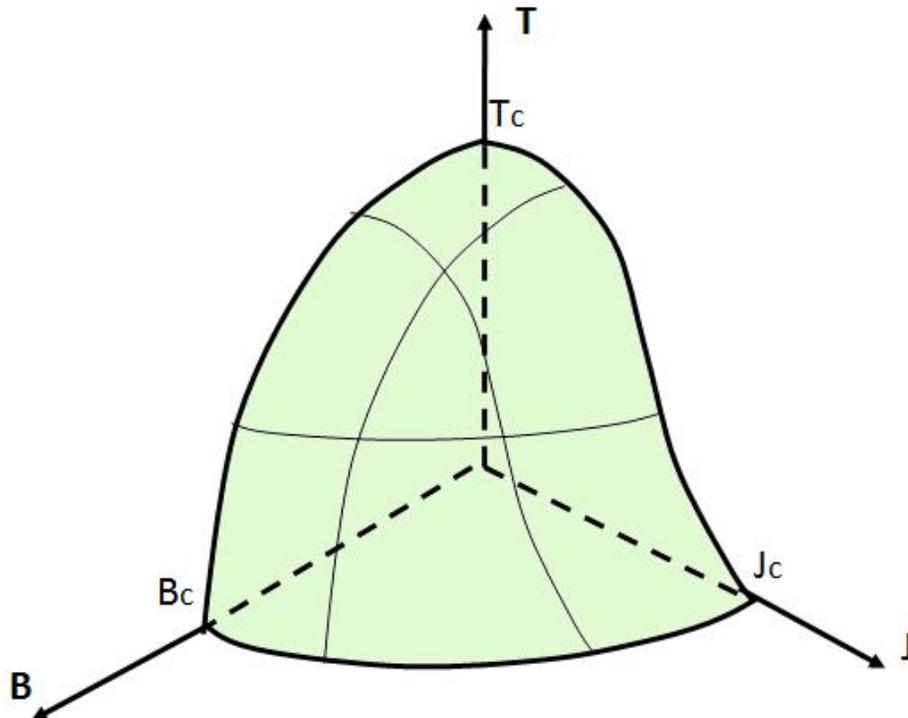


Figura 2-3 – Superfície crítica para um supercondutor definida pelos valores crítico do campo magnético, corrente e temperatura. Para pontos dentro dessa superfície o material está no estado supercondutor e para outros valores, ele se encontra no estado normal (Extraída da Ref. [7]).

2.4 Teoria de London - Modelo dos dois fluidos

Um modelo simples para explicar algumas das propriedades dos supercondutores é o chamado *modelo dos dois fluidos*. Ele postula que alguns dos elétrons pertencem a um fluido de elétrons normais (ou seja, que não formam parte do processo de supercondução) e outros a um fluido de superelétrons (sendo assim denominados neste modelo os portadores da supercondutividade, que podem transportar corrente elétrica sem resistência) os quais não interagem entre si. As densidades de cada fluido, n_N e n_S , são funções da temperatura. A soma de ambas as densidades corresponde à densidade total de elétrons de condução n , para $T > T_C$, e que é constante ($n_N(T) + n_S(T) = n$).

É de se esperar, portanto, que o valor de n_S mude em forma contínua desde zero acima de T_C até um valor da ordem de n para $T \ll T_C$, como se ilustra na Figura 2-4 .

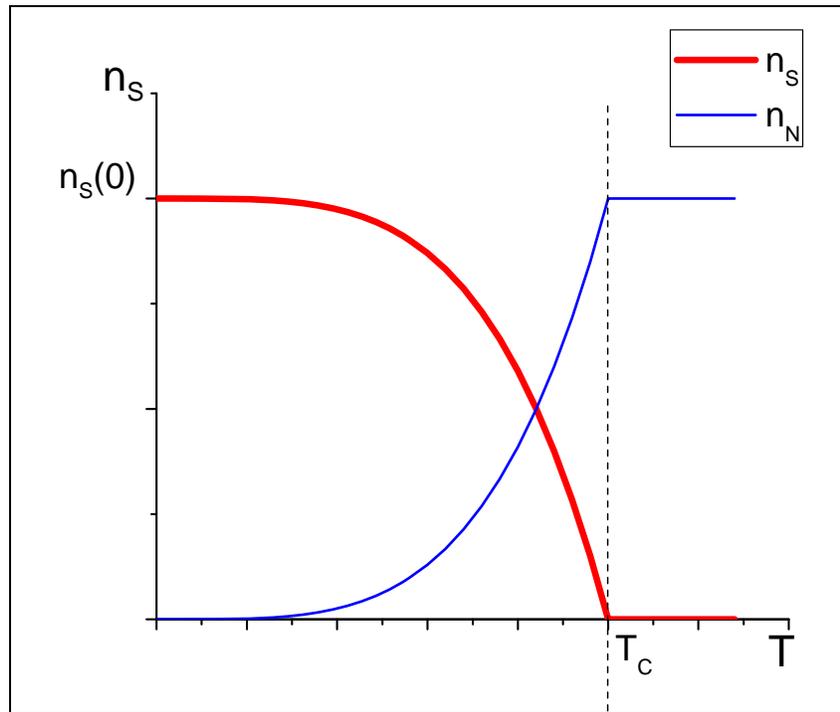


Figura 2-4 – Dependência da densidade de superelétrons com a temperatura no estado normal e no estado supercondutor.

As duas propriedades eletrodinâmicas que caracterizam os supercondutores foram descritas de forma satisfatória no ano de 1935, pelos irmãos Fritz e Hans London, que propuseram duas equações que governam o campo elétrico e magnético. Quando aplicamos as equações de Maxwell a um condutor perfeito se tem a seguinte equação diferencial para $\frac{d}{dt} \vec{B}$

$$\nabla^2 \frac{d}{dt} \vec{B} = \frac{1}{\alpha} \frac{d}{dt} \vec{B} \quad (2)$$

onde α é um parâmetro fenomenológico definido como $m/\mu_0 n_S e^2$. Esta equação determina que a densidade de fluxo magnético, no interior do material, não muda com o tempo. Embora ela descreva completamente o comportamento magnético de um condutor perfeito, essa equação não é suficiente para explicar o comportamento de um material

supercondutor. O efeito Meissner indica que a densidade de fluxo magnético tem que ser não somente constante com o tempo, mas seu valor tem que ser zero. Assim, tanto $\frac{d}{dt}\vec{B}$ como \vec{B} tem que cair rapidamente a zero no interior do supercondutor. Neste sentido, London propôs que o comportamento de um supercondutor é completamente explicado se a Eq. (1) é aplicada a \vec{B} , da mesma forma que a $\frac{d}{dt}\vec{B}$, ou seja:

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\alpha} \vec{B} \quad (3)$$

As equações derivadas desta hipótese são chamadas de equações de London e conseguem explicar as duas propriedades principais dos supercondutores (resistência nula e diamagnetismo):

$$\vec{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 \nabla \times \vec{J} \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{J} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{E} \quad (5)$$

onde λ_L ($\sqrt{\alpha}$) é a profundidade de penetração de London, definida como a distância dentro do supercondutor onde B cai a 1/e do valor externo B_0 . Este comprimento tem uma dependência empírica com a temperatura dada por:

$$\lambda(T) \sim \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{1/2} \quad (6)$$

As equações de London são derivadas a partir de considerações fenomenológicas do comportamento dos supercondutores, e a teoria consegue uma descrição correta do efeito Meissner. Porém, ela é uma teoria clássica, e tem, portanto, algumas limitações.

2.5 Profundidade de penetração de London

Nos supercondutores, as correntes elétricas (tanto as de blindagem criadas pelo supercondutor para produzir uma magnetização oposta à externa para que o campo magnético total seja zero no interior da amostra, como as de transporte aplicadas externamente) não podem penetrar na amostra, ficando confinadas numa pequena região perto da sua superfície. Quando um supercondutor é colocado num campo magnético, o valor do campo induzido, B , não pode passar bruscamente de um valor não nulo, B_0 , externo ao material supercondutor, para zero dentro dele. Dessa maneira, o campo induzido decai exponencialmente, a partir da superfície, e por uma extensão de comprimento λ_L , como já foi discutido em termos da Teoria de London. A profundidade de penetração λ_L é definida como a distância característica desde a superfície da amostra onde o campo cai a 1/e do valor na superfície, B_0 . Esta profundidade depende de cada material, e varia com a temperatura. Para o Y-123, por exemplo, λ_L é de 170 nm para $T \ll T_C$ ^[7]. As teorias de GL e de London permitem obter uma relação explícita para λ_L :

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2} \quad (7)$$

2.6 Comprimento de coerência

Outro parâmetro importante, característico de um material supercondutor, é o comprimento de coerência ξ . Este conceito foi introduzido por Pippard no ano de 1953^[29]. De acordo com Pippard, o estado supercondutor é um estado altamente ordenado. Lembrando o modelo dos dois fluidos, os superelétrons teriam um ordenamento maior que os elétrons normais. Então a ordem do sistema estaria dada pela densidade dos superelétrons. Pippard considerou que o número de superelétrons não pode mudar rapidamente com a posição dentro da amostra, mas que somente pode mudar

apreciavelmente numa distancia ξ . O significado físico de ξ nos supercondutores é análogo ao livre caminho médio dos metais normais^[28] estudado na eletrodinâmica. Para os supercondutores puros, ξ é da ordem de 100 nm para $T \ll T_C$ ^[7,28]. Já quando o supercondutor tem impurezas este comprimento é reduzido. Por exemplo, para o Y-123, o comprimento de coerência ξ é de 1,8 nm para $T \ll T_C$ ^[27].

2.7 Pares de Cooper

Em 1957 Bardeen, Cooper e Shrieffer propuseram a primeira teoria microscópica da supercondutividade, denominada de Teoria BCS^[3]. Essa teoria consegue explicar muito bem a maioria das propriedades dos supercondutores convencionais (LTS), e muitas das propriedades dos supercondutores do tipo II. Não entraremos nos detalhes de esta teoria, mas somente na definição dos superelétrons mencionados na Teoria dos dois Fluidos, e que na teoria BCS eles são denominados de *pares de Cooper*, portadores responsáveis pela supercondutividade. Na teoria BCS se estabelece que o estado fundamental de Fermi do gás de elétrons é instável em relação à formação de pares de elétrons, que ocupam estados com momentos e spins iguais mas de sentidos opostos^[28,30].

O primeiro passo para a formulação da teoria BCS foi dado por Fröhlich^[31] no ano de 1950. Ele sugeriu que é possível acoplar dois elétrons por meio de uma interação elétron - fônon atuando como se existisse uma interação direta entre eles. Postula-se que nessa interação um fônon é emitido, sendo imediatamente absorvido por outro elétron. Desse processo, resulta como se a interação elétron – elétron fosse transmitida pelo fônon. Um esquema dessa interação se mostra na Figura 2-6.

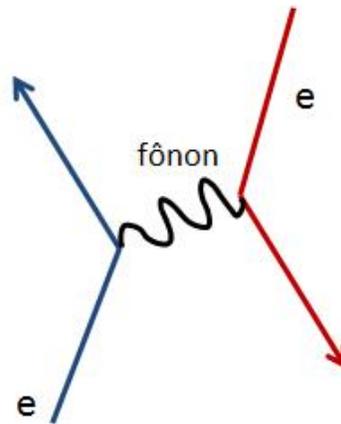


Figura 2-5 – Esquema da interação entre dois elétrons via os fônons da rede

Isto também pode ser pensado da seguinte forma: quando um elétron movimenta-se pela rede cristalina atrai os íons positivos dos átomos da rede produzindo uma distorção na rede, e um excesso de carga positiva nesse entorno. Como a massa dos íons é muito maior que a dos elétrons, a relaxação se produz lentamente, favorecendo que um segundo elétron seja atraído pelo excesso de carga positiva na região. Isto se ilustra na Figura 2-6, mostrando uma situação bem simples, onde os dois elétrons se movimentam no mesmo sentido. Depois veremos que a interação é mais favorável quando os elétrons têm momentos opostos. Então, isso pode ser visto como uma interação direta entre os elétrons, que na verdade se dá via os fônons da rede cristalina.

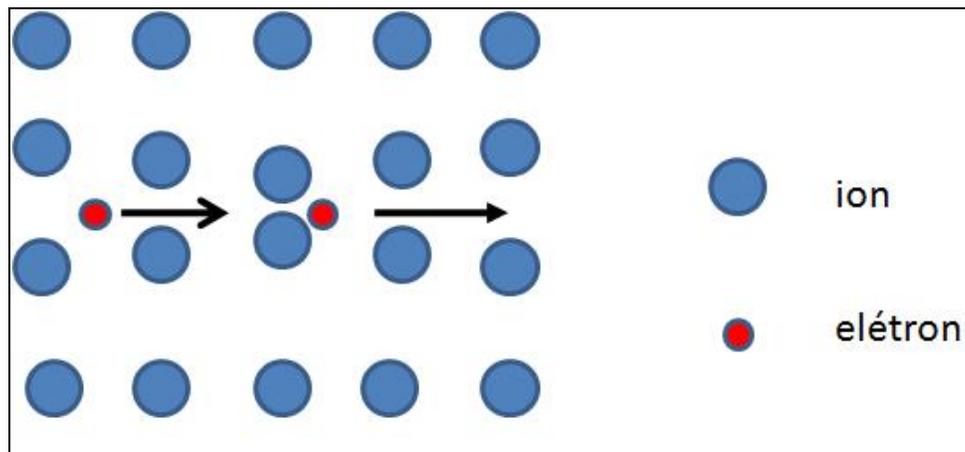


Figura 2-6 – Ilustração da atração entre dois elétrons medida pelos fônons da rede.

O próximo passo no desenvolvimento da teoria BCS foi dado por Cooper, que estudou o que acontece quando dois elétrons são adicionados num metal em $T = 0$ K. Devido ao princípio de exclusão de Pauli, esses elétrons extras são forçados a ocupar estados com momento $p > p_F$ (onde $p_F = \sqrt{2mE_F}$ e E_F é a energia de Fermi), provocando um aumento na energia cinética do sistema. Cooper demonstrou que entre estes dois elétrons existe uma atração fraca, cujo valor máximo acontece quando os dois elétrons têm momentos iguais e spins opostos. Somente os elétrons que estão perto da superfície de Fermi tenderão a formar pares, que são assim chamados de *pares de Cooper*. Como esses *pares de Cooper* têm momento zero e spin líquido nulo, eles se comportam como *bosons*. Assim, na temperatura do zero absoluto todos os pares têm a mesma energia e se encontram condensados no chamado estado fundamental BCS. Estes pares estão continuamente se formando e se destruindo. Quando a amostra é resfriada abaixo de T_C , os elétrons normais começam a se transformar em superelétrons (pares de elétrons, ou *pares de Cooper*).

Um dos resultados mais relevantes da teoria BCS é que consegue explicar a existência de um *gap* de energia (Δ) na densidade de estados de um material supercondutor, separando o estado fundamental BCS do primeiro estado excitado. A existência deste *gap* tinha sido sugerida previamente por vários autores^[28] para explicar os resultados de ausência do efeito termoelétrico. A primeira evidência experimental quantitativa deste *gap* foi através de medidas de calor específico realizadas por Corak *et al.*^[32]. Estes autores que encontraram que a temperaturas muito menores que T_C , o calor específico tem uma dependência exponencial com a temperatura dada pelo equação: $C_S = \gamma T_C \alpha e^{1.5T_C/T}$, entretanto que no estado normal o calor específico eletrônico é: $C_N = \gamma T_C$. Esta expressão está baseada na energia de excitação das partículas (*pares de Cooper*) para energias acima do estado fundamental supercondutor. Esta expressão é válida a temperaturas menores a T_C onde a maioria dos elétrons estão condensados formando *pares de Cooper*. A teoria BCS prediz que existe um valor mínimo de energia requerido para quebrar um par de Cooper formando duas quase-partículas. Esse valor de energia está relacionado com o valor do *gap* de acordo

com: $E_g = 2\Delta(T)$. A mesma teoria prediz também que $\Delta(T)$ varia desde zero para $T=T_C$, até um valor limite que dado por: $E_g(0) = 2\Delta(0) = 3,528k_B T_C$.

Este *gap*, que é dependente da temperatura, apresenta, para temperaturas perto de T_C , uma dependência da seguinte forma (ver Figura 2-7):

$$\Delta(T) = 3.2k_B T_C \left[1 - \frac{T}{T_C} \right]^{1/2} \quad (8)$$

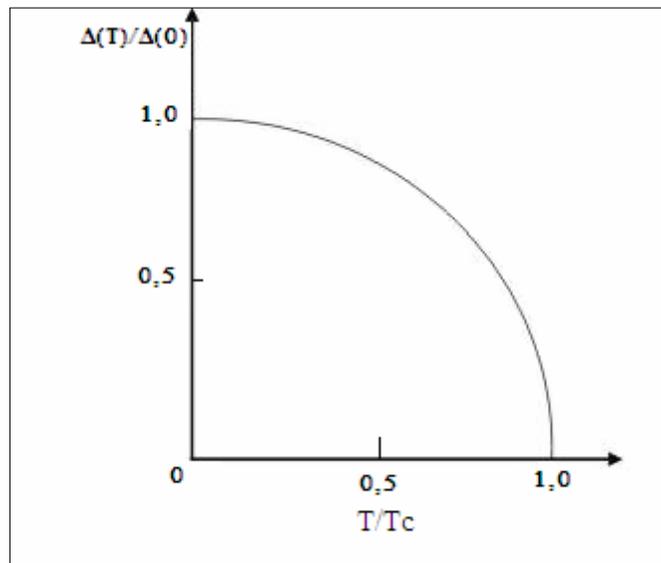


Figura 2-7 – Dependência com a temperatura do *gap* supercondutor de acordo com a teoria BCS^[7].

2.8 Supercondutores tipo I e tipo II

Dependendo do seu comportamento na presença de um campo magnético, podemos distinguir dois tipos de materiais supercondutores.

Os materiais onde o fluxo magnético é completamente excluído até passar ao estado normal

são chamados de supercondutores do tipo I. Durante muito tempo se pensou que todos os supercondutores se comportavam dessa maneira, e são chamados de supercondutores convencionais. Neles, aqueles efeitos observados que eram diferentes do comportamento mais comum, eram atribuídos à presença de impurezas na amostra em estudo. Foi somente a partir de 1957 que essa visão mudou, a partir dos trabalhos de Abrikosov onde ele analisa a existência de outro tipo de supercondutores com algumas características diferentes daquelas conhecidas até essa época. Na Figura 2-8 se mostra um diagrama de fases para entender o comportamento deste tipo de supercondutor. Para os materiais do tipo II, existem três valores de campo crítico. Quando o campo magnético é menor do que H_{C1} o fluxo é expulso totalmente de dentro do material (a menos, é claro, do comprimento de penetração magnética λ_L) comportando se como um material do tipo I (estado Meissner *completo*).

Quando o campo supera o valor de um primeiro campo crítico H_{C1} , o fluxo começa a penetrar na amostra em unidades quantizadas, formando domínios de simetria cilíndrica (vórtices). Estes vórtices estão formados por uma região central normal, rodeada de uma região supercondutora onde persistem as supercorrentes. O campo magnético tem um valor alto no centro de vórtice, decaindo exponencialmente. Este estado é chamado de estado misto e existe até o valor de campo crítico H_{C2} . Este comportamento se vê refletido também nas curvas $M(H)$ como se mostra na Figura 2-9 para um supercondutor tipo I e tipo II.

Ainda, podemos ter outra região de supercondutividade superficial, antes de passar completamente ao estado normal, onde o campo crítico H_{C3} vale aproximadamente $1,69H_{C2}$.

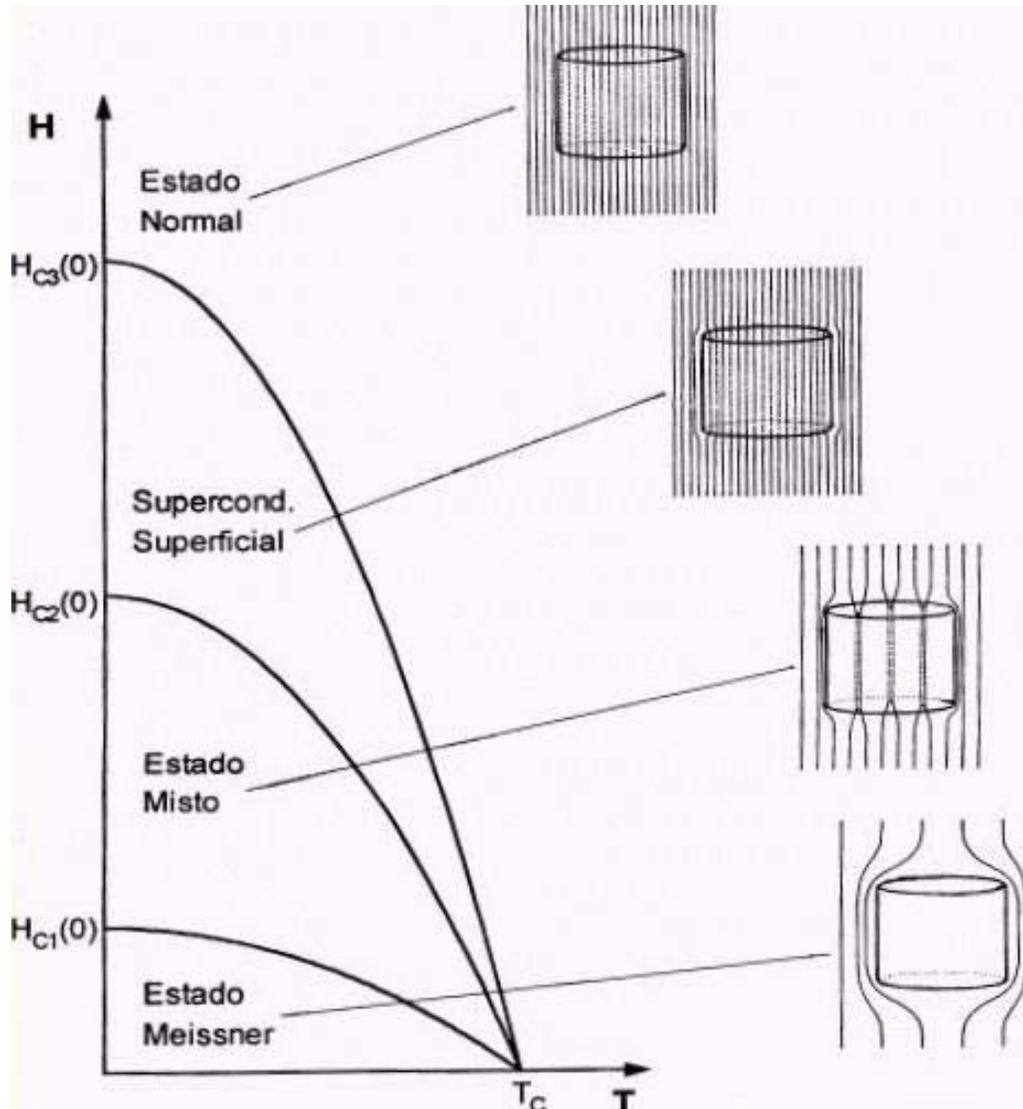


Figura 2-8 – Diagrama de fase magnética (H, T) para um supercondutor tipo II mostrando as diferentes regiões dependendo do valor da temperatura e do campo magnético aplicado (da Ref.

[33]).

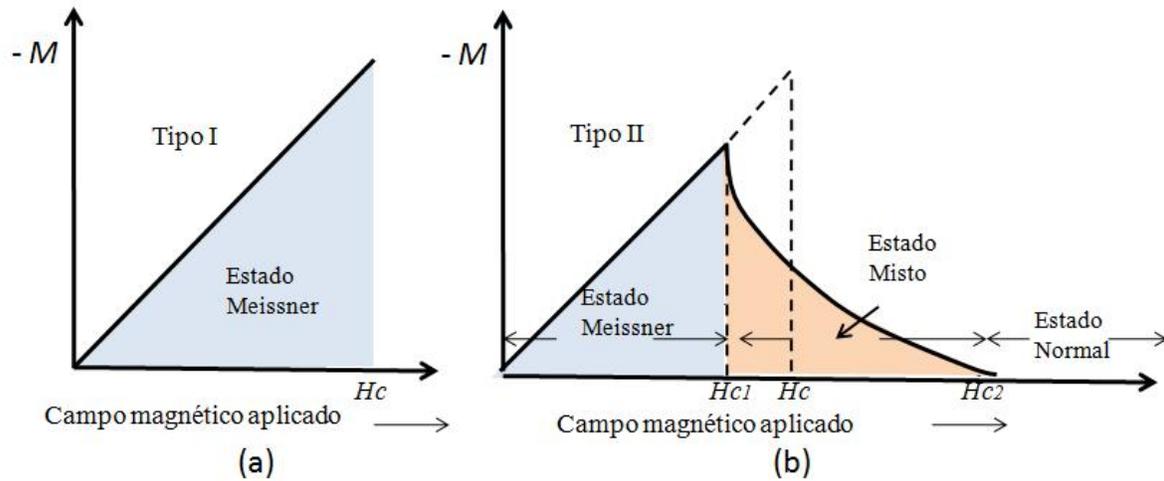


Figura 2-9 Magnetização em função do campo magnético aplicado para um supercondutor (a) tipo I e (b) tipo II.

Quando o campo externo aumenta, começam a entrar mais vórtices na amostra, e acima do segundo valor crítico, H_{C2} , os vórtices começam a sobrepor-se, e o material passa ao estado normal deixando, portanto, de ser supercondutor. Na Figura 2-10 se mostra um esquema destes vórtices de fluxo magnético. Estas linhas de fluxo se arranjam numa rede triangular (*rede de Abrikosov*) no estado de equilíbrio.

A unidade do fluxo magnético é $\Phi_o = h / 2e = 2.07 \times 10^{-15}$ weber, onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron.

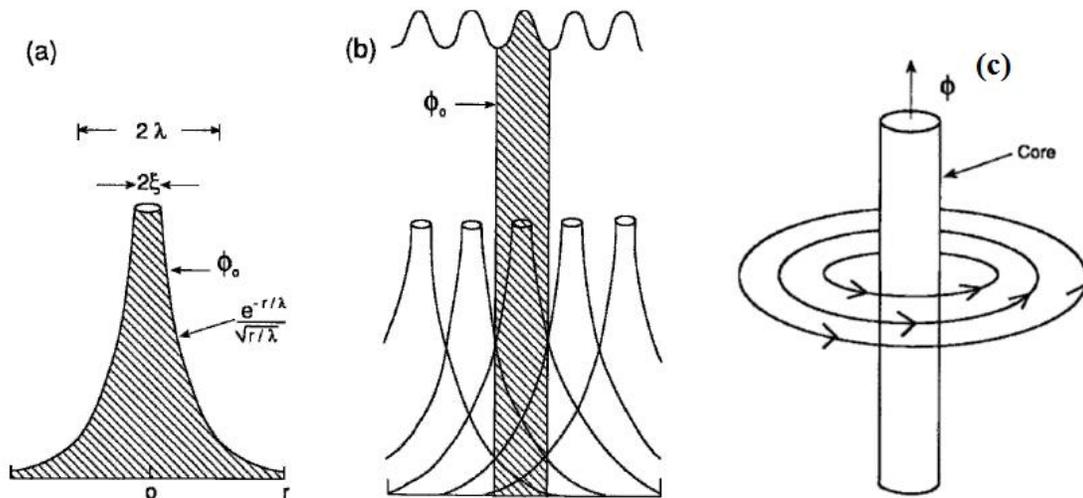


Figura 2-10 (a) Vórtices de fluxo magnético (b) sobreposição de vórtices, (c) um vórtice de fluxo de campo magnético^[7].

Outro parâmetro de enorme importância em materiais supercondutores é dado pela relação entre a profundidade de penetração e o comprimento de coerência, $\kappa = \lambda / \xi$. Este parâmetro define a fronteira entre supercondutores tipo I e tipo II, sendo que se $\kappa > 1/\sqrt{2}$ o supercondutor é de tipo II, e para $\kappa < 1/\sqrt{2}$ é do tipo I. Para um supercondutor do tipo I, o comprimento de coerência é maior que o comprimento de penetração, pelo que a coerência é mantida em distâncias relativamente grandes dentro da amostra na presença de um campo magnético (Figura 2-11). Já no supercondutor do tipo II o comprimento de penetração é maior que o comprimento de coerência e, portanto, o campo magnético pode penetrar dentro da amostra até uma distância que pode ser de várias vezes o valor comprimento de coerência. Então, como se observa na Figura 2-11, perto da interface normal / supercondutor temos valores altos de campo magnético coexistindo com altas concentrações de superelétrons.

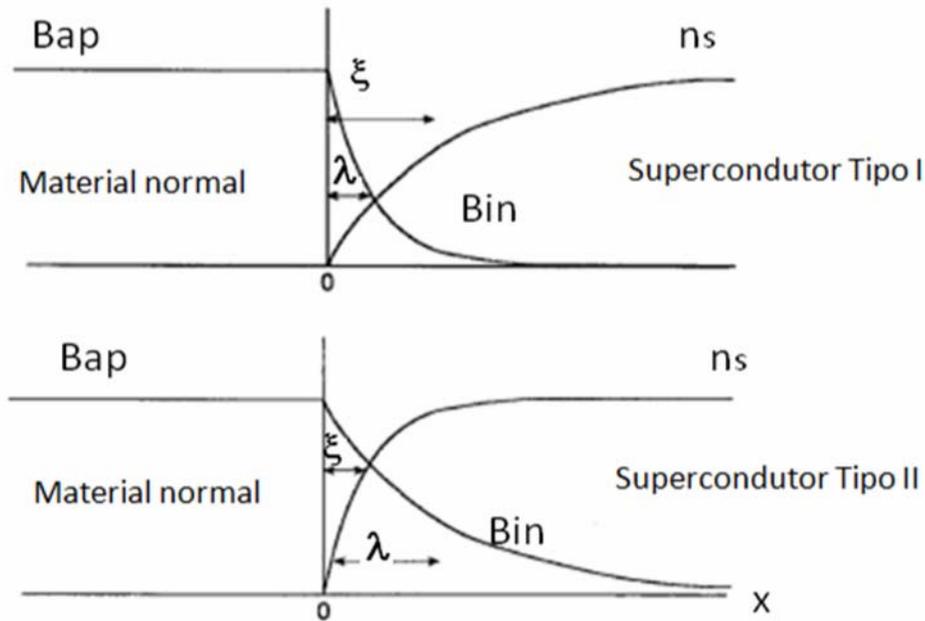


Figura 2-11 – Comportamento do número de superelétrons e decaimento do campo magnético dentro do supercondutor (a) tipo I, onde $\xi > \lambda$ e (b) tipo II, onde $\xi < \lambda$.

A maioria dos materiais supercondutores usados em aplicações tecnológicas pertence ao tipo II, devido a sua capacidade de suportar campos magnéticos mais altos que aqueles do tipo I, assim como também, maiores intensidades de corrente. Os materiais supercondutores cerâmicos pertencem em sua maioria a esta categoria. Por outro lado, o deslocamento dos vórtices no estado misto gera uma dissipação não desejada de energia. Portanto, para seu uso em aplicações de altas correntes, deve-se minimizar esta movimentação dos vórtices, tentando mantê-los fixos no material. Isto recebe o nome de “ancoragem de vórtices” (ou, *pinning*) e pode ser conseguido, por exemplo, através da adição de impurezas ao material^[27]. Os fenômenos associados à presença de vórtices serão analisados na secção 2.9.

2.9 Estado misto - Fenômenos associados a vórtices

2.9.1 Flux-pinning, Flux-Creep e Flux-Flow

Como foi explicado na secção anterior, um supercondutor de tipo II se caracteriza pela penetração de vórtices de fluxo magnético para uma região de campos magnéticos aplicados entre H_{C1} e H_{C2} . Devido à interação da corrente de um vórtice com o campo induzido B dos outros vórtices (e também com as correntes de blindagem na amostra ou correntes de transporte aplicadas) aparece sobre os vórtices uma força denominada de *força de Lorentz*. Esta força atua de forma tal de induzir um movimento coletivo do fluxo. O deslocamento desses vórtices gera uma dissipação de energia e, portanto, uma resistência. Dessa maneira, o supercondutor não será capaz de sustentar uma corrente persistente (como função do tempo), a menos que exista algum mecanismo que não permita o movimento dos vórtices, fixando-os no material. Este mecanismo é o ancoramento de vórtices que mencionamos anteriormente, também chamado de *pinning*. A força de *pinning*, é uma força de curto alcance que fixa o vórtice (*flux-pinning*) em algum sítio da amostra^[7], por exemplo, em defeitos pontuais, deslocamentos (também denominadas de linhas de discordâncias), vacâncias de oxigênio, contornos de grãos, regiões intragrão ou intergrãos, etc. Quando as forças de *pinning* ainda dominam, sob a ação da força de Lorentz, teremos um movimento muito lento dos vórtices chamado de *flux-creep*. Já quando a força de Lorentz é a dominante, o movimento é chamado de *flux-flow*. Estes fenômenos serão detalhados brevemente nas próximas secções.

2.9.2 Forças que atuam sobre os vórtices

Considerando que temos um conjunto de vórtices na amostra, existirá uma interação entre eles, devido às forças entre as correntes dos vórtices, e uma interação com as correntes de blindagem e outras correntes que possam estar circulando no material. A força \vec{f} sobre um vórtice (Φ_0) pode-se calcular como:

$$\vec{f} = \vec{J}_s \times \frac{\vec{\Phi}_0}{c} \quad (9)$$

onde \vec{J}_s representa a densidade de supercorrente dos outros vórtices incluindo também outras correntes líquidas de transporte no centro do vórtice, e c é a velocidade da luz.

Já quando considerarmos o vórtice em movimento e supondo que não existe *pinning*, sobre o vórtice estarão atuando duas forças. O movimento do vórtice poderá estar retardado por forças viscosas, e a força por unidade de comprimento sobre o vórtice será:

$$\vec{f} = n\vec{v}_\phi \quad (10)$$

sendo v_ϕ a velocidade do vórtice e n o coeficiente de viscosidade do meio.

Quando o vórtice está em movimento aparece uma terceira força atuando sobre ele, que é a chamada *força de Magnus*^[7]. Esta força surge da diferença de velocidades das correntes circulantes de um lado e de outro do vórtice:

$$\vec{f}_M = -\alpha n_s e (\vec{v}_\phi \times \vec{\Phi}_0) \quad (11)$$

sendo α um coeficiente com diferentes valores segundo o modelo utilizado e n_s a densidade de superelétrons.

A força de *pinning*, \vec{F}_p , é a responsável pela fixação dos vórtices num determinado lugar da amostra. Quando as forças de *pinning* não são suficientes para evitar o movimento dos vórtices o supercondutor é chamado de “supercondutor macio” (*soft superconductor*). No caso contrario é chamado de “supercondutor duro”. O comportamento resultante dependerá da relação entre a força de Lorentz e a força de *pinning*.

Quando existem correntes de transporte (J_{tr}), a força de Lorentz atua liberando os vórtices, induzindo um movimento coletivo dos mesmos, sendo esta força dada por:

$$\vec{f}_L = \vec{J}_{tr} \times \vec{\Phi}_0 \quad (12)$$

2.9.3 Relação com as curvas $I \times V$

Cada um dos fenômenos associados ao movimento de vórtices num supercondutor do tipo II se verá refletido quando medirmos curvas de corrente/voltagem, como se explica nesta seção. Por isso, este tipo de medidas de transporte é útil para analisar o comportamento de vórtices no material.

✓ *Flux-Flow*

Este é o regime dominante nos supercondutores convencionais quando $J > J_C$. É um regime dissipativo onde a rede das linhas de fluxo se movimentam e a dissipação tem um comportamento ôhmico. Portanto a relação característica $I \times V$ nesta região é linear.

✓ *Flux-Creep*

Quando a densidade de J é levemente menor do que o valor de J_C , mas a temperatura é suficientemente alta, as flutuações térmicas podem permitir que as linhas de fluxo se movimentem. Neste caso a resistividade não será ôhmica e o comportamento dependerá fortemente da temperatura.

A teoria de *flux-creep* foi desenvolvida em primeira instancia por Anderson^[34] assumindo que as linhas de fluxo se movimentam em pacotes, pulando de um centro de *pinning* a outro. A taxa com que pulam de um centro a outro está dada por uma expressão da forma:

$$R = \omega_0 e^{U_0/kT} \quad (\text{equação de Arrhenius}) \quad (13)$$

onde U_0 é a energia livre de ativação (ou a altura da barreira de ativação) e ω_0 é uma frequência característica.

Podemos relacionar o comportamento das curvas $I \times V$ com o movimento das linhas de fluxo^[35]. Este movimento gera um campo elétrico $\vec{E} = \vec{v} \times \vec{B}$ sendo \vec{v} a velocidade média das linhas de fluxo na direção da força de Lorentz. Quando não consideramos efeitos de *pinning*, v será proporcional à densidade de corrente elétrica \vec{J} e, portanto obtemos uma

relação linear entre V e I . Já quando o *pinning* é importante, a velocidade média das linhas associadas ao movimento termicamente ativado será $v = v_0(J)e^{-2U(J)/kT}$.

Geralmente os fenômenos de *flux-creep* estão associados a relações $I \times V$ altamente não lineares, que estarão dadas pela dependência específica $U(J)$. Por exemplo, o modelo padrão de Anderson e Kim considera uma dependência linear entre U e J , da forma $U = U_0 \left(1 - \frac{J}{J_c}\right)$ resultando numa curva $I \times V$ exponencial. Já outros modelos assumem uma

relação logarítmica entre U e J , $U = U_0 \ln \frac{J_c}{J}$, e isso leva a uma dependência $I \times V$ potencial.

✓ TAFF (*thermal-assisted-flux-flow*)

Este efeito aparece nos HTS para correntes menores do que J_c . É da mesma natureza que o anterior chamado *flux-creep*, mas o comportamento nesta região volta a ser linear.

Então podemos distinguir três regiões numa curva característica de $I \times V$, para supercondutores de alta temperatura considerando a presença de vórtices (Figura 2-12). Podemos observar nessa figura o comportamento linear para valores baixos da corrente, seguido de uma relação claramente não linear para valores intermediários de I , e novamente linear para valores altos da corrente^[36].

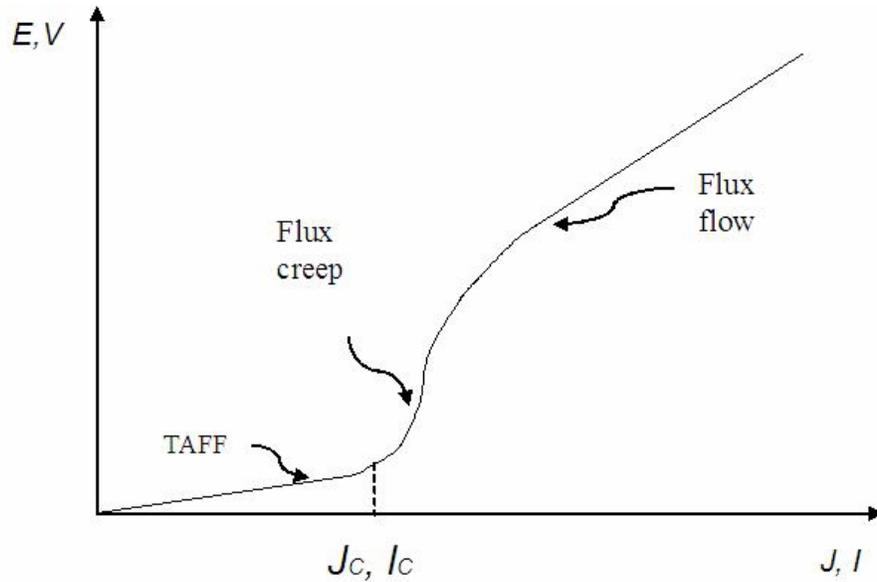


Figura 2-12 – Esquema da curva de $I \times V$. Para valores baixos de corrente aplicada o comportamento é linear, seguido de uma relação altamente não linear a valores intermediários, e novamente linear para valores altos de I . Este gráfico representa tanto a curva característica $E \times J$ como $I \times V$ [36].

2.10 Ordenamento magnético

O diamagnetismo é uma característica intrínseca do supercondutor, mas ele pode exibir outros tipos de comportamento magnético em diferentes regiões de temperatura, relacionados, por exemplo, à presença de íons paramagnéticos de terras raras ou metais de transição. Para temperaturas acima de T_C , o supercondutor é geralmente paramagnético. A suscetibilidade magnética tem uma componente que independe da temperatura, χ_o , e outra componente que depende da temperatura segundo a lei de Curie-Weiss modificada, devido à presença dos íons paramagnéticos, ou seja^[7]:

$$\chi = \chi_o + \frac{N\mu^2}{3k_B(T - \theta)} \quad T > T_C \quad (14 a)$$

$$\chi = \chi_o + \frac{C}{(T - \theta)} \quad (14 b)$$

onde μ é o momento dos íons paramagnéticos, N é um parâmetro que se refere à concentração destes íons (e inclui um fator de conversão para suscetibilidade de volume), k_B é constante de Boltzmann e θ é a temperatura de Curie. Na equação (14 b) foi definida a constante de Curie-Weiss (C) como $\frac{N\mu^2}{3k_B}$.

A temperatura de Curie-Weiss é positiva para ordenamento ferromagnético e negativa para ordenamento antiferromagnético. Ou seja, neste último caso, a eq. (14 b) pode ser escrita na seguinte forma:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{(T + |\theta|)} \quad (14 c)$$

A temperatura onde começa o alinhamento antiferromagnético é denominada temperatura de Néel (T_N). O comportamento da suscetibilidade versus temperatura para este tipo de materiais é ilustrado na Figura 2-13.

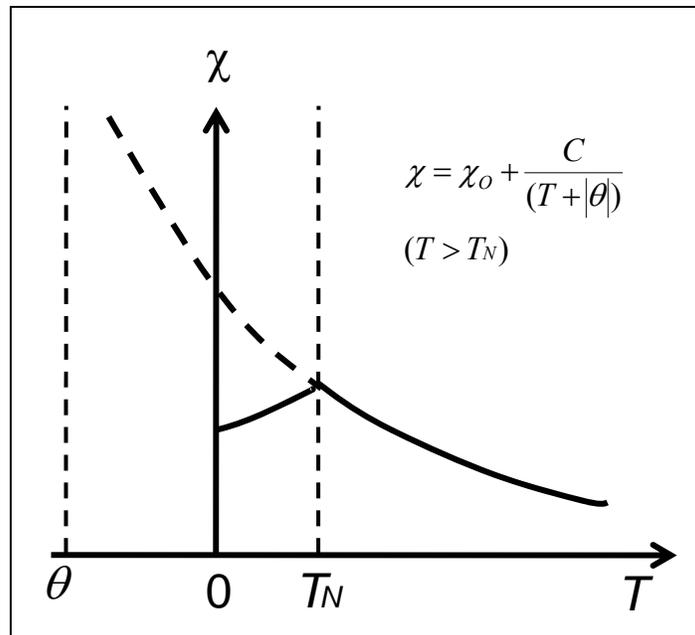


Figura 2-13 – Gráfico da dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura para um material antiferromagnético. Para temperaturas abaixo da temperatura de Néel, T_N , os spins têm um alinhamento antiparalelo.

Os cupratos supercondutores têm em sua grande maioria, uma temperatura de Curie-Weiss (θ) negativa, indicando um acoplamento antiferromagnético. Nestes materiais, existe uma faixa de temperaturas onde este ordenamento coexiste com a supercondutividade. Para a maioria dos compostos da família $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, este ordenamento aparece a temperaturas muito baixas. Por exemplo, para o $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $T_N=0,5$ K e para o $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $T_N=2,2$ K (T_N é a temperatura de Néel, onde começa a transição antiferromagnética).

Para temperaturas menores que T_C geralmente o forte diamagnetismo é muito maior que a componente paramagnética, fazendo que esta última seja difícil de detectar, mas dependendo da amostra e do material este comportamento pode ser exatamente o oposto, como será discutido nas próximas seções.

2.11 Determinação de T_C

Existem na literatura vários critérios para definir a temperatura de transição supercondutora T_C , podendo ser determinada diretamente das medidas tanto de resistividade quanto de magnetização ou suscetibilidade magnética como funções da temperatura. Segundo Poole^[7], alguns autores a definem como a temperatura onde a resistividade começa a cair bruscamente, mudando o valor da declividade, ponto que é chamado de *onset*. Outros definem T_C como sendo o valor onde a resistividade cai em 5%, 10%, 50 %, 90 %, ou o chamado de *zero point*, onde a amostra é totalmente supercondutora. Fisicamente, o ponto de *onset* representa um parâmetro importante já que é a partir dele que começam a se formar regiões volumétricas supercondutoras (*bulk superconductivity*) na amostra, entretanto que o ponto zero é mais relevante quando se trata de aplicações, onde se precisa um material capaz de suportar supercorrentes. É importante, então, lembrar que cada critério corresponde a um significado físico diferente, representando etapas distintas da transição. Isto deve ser considerado na hora de interpretar

os resultados e quando se comparam dados obtidos por medidas elétricas com aqueles obtidos por outras técnicas, ou por outros autores. Já nas medidas magnéticas, podem se escolher também entre vários critérios. Comumente a temperatura crítica é tomada no ponto do meio da transição diamagnética. Existem vários problemas com este critério^[26]. Em primeiro lugar podem existir duas ou mais transições, particularmente quando trabalhamos com policristais, decorrentes do fenômeno da *granularidade*^[26,37] definindo-se nesses casos uma transição intrínseca dos grãos supercondutores, e uma transição extrínseca referente a componentes intergrão, acoplamentos ou outros efeitos. Em segundo lugar, a largura da transição depende do valor do campo magnético aplicado. Além disso, uma parte importante da transição pode se dever ao acoplamento entre os grãos, e isto pode tornar difícil a determinação precisa do ponto médio da transição intrínseca. Por todos estes fatores resulta melhor definir a temperatura de transição como o *onset*, mesmo quando devido a flutuações, esta possa não ser tão precisa.

Neste trabalho tomamos como critério para a determinação de T_C o ponto de *onset*. Esta escolha foi feita devido ao sentido físico dessa temperatura e também porque consideramos que facilita a comparação com resultados de outros autores, especialmente em policristais onde, como já foi explicado, devido a efeitos decorrentes da granularidade as características da transição podem ser bastante complexas.

2.12 Supercondutores granulares

As amostras supercondutoras policristalinas têm muitas de suas características diretamente vinculadas com a sua granularidade^[37-39]. Estas amostras podem se considerar como um conjunto de grãos supercondutores embebidos numa matriz intergrão não estequiométrica, e, portanto, não supercondutora^a. As amostras granulares podem também serem analisadas como uma rede de Junções Josephson (JJ) tridimensional. Uma JJ é conformada por dois

^a Um supercondutor granular de qualidade muito boa poderá não ter regiões intergrãos não estequiométricas, mas mesmo assim terá espaços vazios intergrãos onde o fluxo magnético poderá ficar retido.

supercondutores separados por uma barreira suficientemente fina de um material isolante (ou até semicondutor ou normal), onde se tem um fenômeno de tunelamento entre os dois supercondutores. Quando a separação entre eles for suficientemente pequena, (distâncias tipicamente menores do que 10 angstroms) circularão entre eles pares de Cooper. Este fenômeno de tunelamento de pares de Cooper entre dois materiais supercondutores é denominado de tunelamento Josephson. Então, os grãos supercondutores separados por barreiras de material não supercondutor podem ser associadas com uma rede de JJ podendo encontrar nestes materiais todos os fenômenos associados à presença de JJ^[40].

Como resultado dessa granularidade, a resposta magnética das amostras pode ser considerada como a soma de duas componentes, uma das regiões supercondutoras formadas pelos grãos (*bulk*), chamada componente intragrão e outra proveniente das regiões intergrãos^[37]. Portanto, a componente intragrão é uma resposta intrínseca do material, enquanto que a intergrão é uma componente extrínseca, cujos efeitos dependerão fortemente das condições de síntese da amostra. É importante ressaltar que a componente intergrão pode ser formada pela superposição de várias contribuições do mesmo gênero, por exemplo, impurezas, defeitos, linhas de discordância, etc. Um exemplo de uma curva de suscetibilidade AC vs. temperatura obtida da literatura^[26] mostrando este tipo de resposta, ou seja, onde se observam duas transições é mostrado na Figura 2-14.

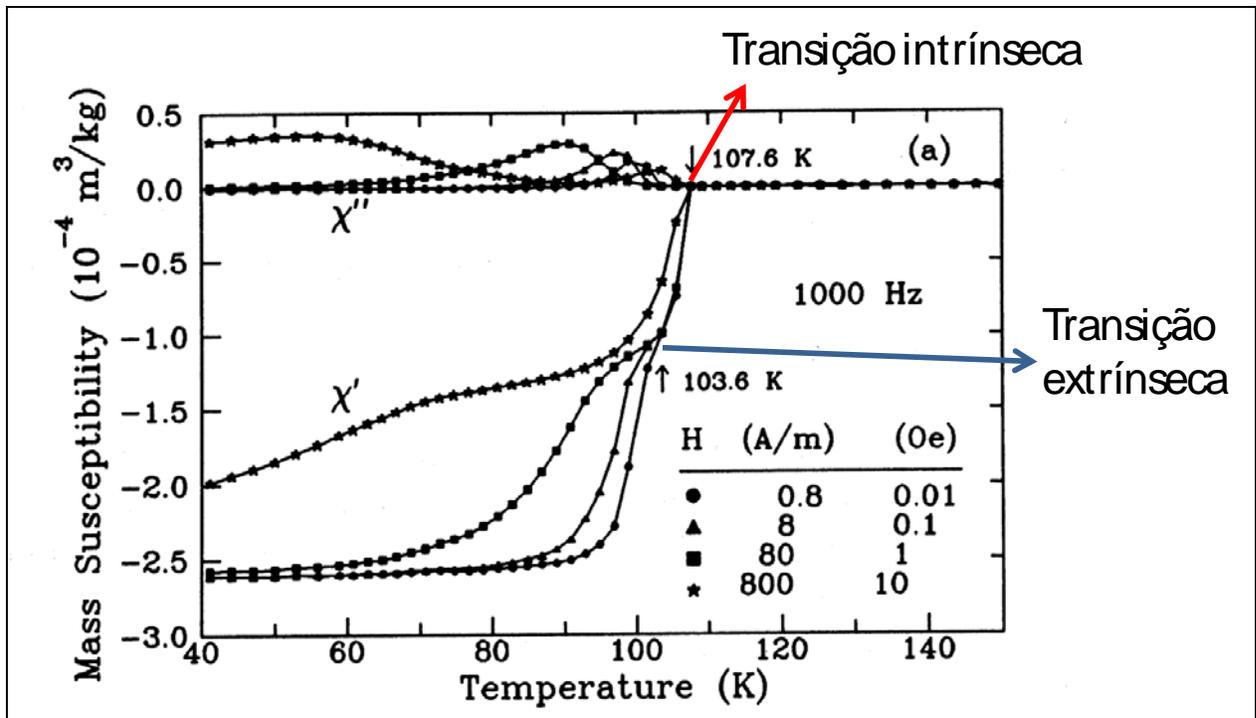


Figura 2-14 – Suscetibilidade AC vs. Temperatura para amostra de $(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ para diferentes valores do campo AC aplicado, mostrando a transição supercondutora intrínseca em 107,6 K, e uma segunda transição a temperaturas menores decorrente de efeitos de acoplamento (da Ref. [26].)

Ou seja, a suscetibilidade magnética pode se escrever na forma:

$$\chi = \chi_g f_g + (1 - f_g) \chi_m \quad (15)$$

onde f_g é a fração volumétrica dos grãos, e χ_g e χ_m são as suscetibilidades magnéticas dos grãos e da matriz.

2.12.1 Estimativa da fração volumétrica dos grãos supercondutores

Quando é conhecida a densidade ideal da amostra supercondutora e não se tem fases secundárias, a fração volumétrica dos grãos supercondutores pode ser obtida facilmente a partir de medidas da massa e do volume. Quando esse não é o caso^a, as curvas de suscetibilidade permitem obter informação sobre a fração de volume supercondutora. Quando os grãos estão completamente acoplados, a suscetibilidade total (incluindo os espaços vazios e as fases não supercondutoras) vale $\chi = -1$ (no SI). Quando os grãos estiverem desacoplados, a suscetibilidade será a soma das componentes dos grãos, já que o resto não contribui. Devemos ter em conta também que ao calcular a fração dos grãos, devemos descontar o volume onde temos penetração de campo. Quando as dimensões do grão são significativamente maiores que λ_L podemos considerar que uma grande parte do grão estará blindada. Se não, o λ_L deve ser incluso nos cálculos. Então, para estimar a fração de volume dos grãos, devemos ter em conta^[26]: 1) Os grãos devem estar desacoplados, e para isso deve-se usar um campo aplicado suficientemente alto. 2) As dimensões dos grãos devem ser maiores que λ_L . 3) Devido a que λ_L aumenta perto de T_C , deve se usar um valor da suscetibilidade a temperaturas abaixo da temperatura de transição intrínseca dos grãos, T_C .

2.12.2 Curvas de magnetização DC

Quando realizamos medidas da suscetibilidade DC numa amostra policristalina constituída por grãos supercondutores e regiões normais, o resultado será a soma das respostas das diferentes componentes à aplicação do campo magnético externo (H_{DC}). Se a amostra tem regiões com uma resposta diamagnética e outras com um comportamento puramente paramagnético, se terá

^a Ainda minimizando a fração de fases secundárias geralmente em amostras policristalinas, estas estarão presentes em pequenas quantidades.

Nas regiões diamagnéticas

$$\begin{aligned}\chi &= 0, T > T_C \\ \chi &= -1, T < T_C\end{aligned}\tag{16}$$

Nas regiões não supercondutoras, o comportamento será paramagnético (até apresentar algum outro tipo de transição magnética, se for o caso), pelo que a suscetibilidade pode se expressar de acordo com o explicado na secção 0 na forma:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}\tag{17}$$

#

Então, para temperaturas menores que T_C a curva de magnetização dependerá da proporção entre as respostas paramagnética e diamagnética. Quando a componente paramagnética é muito forte comparada com a diamagnética, a componente supercondutora pode passar bastante despercebida numa medida de magnetização DC, como mostramos na Figura 2-15.

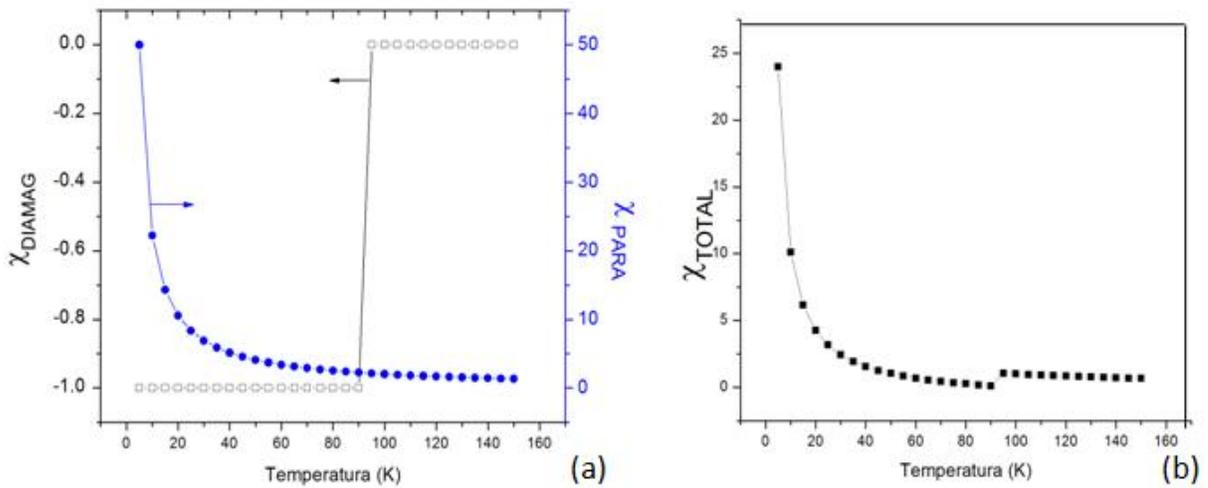


Figura 2-15 – Curvas da suscetibilidade DC para uma amostra formada por regiões supercondutoras e regiões não supercondutoras mostrando (a) cada componente separadamente e (b) a resposta da amostra inteira, supondo que a parte paramagnética é muito maior que a diamagnética.

Para amostras com o comportamento descrito anteriormente, resulta de muita utilidade a realização de medidas de suscetibilidade ou magnetização AC, sem campo DC aplicado. Dessa forma a componente paramagnética do sinal é minimizada pela aplicação de um campo magnético alternado (no caso ideal a componente paramagnética será cancelada), em comparação com a componente diamagnética e, portanto, é possível visualizar transições supercondutoras ainda em amostras onde a fração supercondutora é pequena.

Capítulo 3 A família PrRe-123.

Neste capítulo realizaremos uma revisão das propriedades da família $\text{Re}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PrRe-123)^a onde Re representa um elemento da família das terras raras^b. Para compreender melhor as suas características e propriedades, e o porquê deste assunto apresentar tanto interesse, começaremos revisando algumas características dos HTS, em particular, do Y-123.

3.1 Supercondutividade de alta temperatura crítica

Em 1986 começa uma importante etapa no estudo da supercondutividade, com a descoberta pelo grupo de Bednordz e Müller^[1] do primeiro supercondutor de alta temperatura crítica (genericamente definidos em capítulos anteriores como HTS), o $(\text{Ba}_x\text{La}_{5-x})\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ que apresenta temperatura de transição, T_C , ao redor dos 35 K. Nas décadas seguintes foram sintetizados vários outros compostos alcançando temperaturas críticas de até 133 K em pressão atmosférica, e acima de 160 K em ambiente pressurizado. Nos materiais chamados de alta temperatura, a temperatura de transição supercondutora está ainda 200 K abaixo da temperatura ambiente, mas é bastante maior do que nos primeiros materiais descobertos. Estes materiais têm sido muito estudados desde seu descobrimento, tanto na busca de aplicações quanto porque os mecanismos microscópicos

^a Re-123 se refere à estrutura do tipo $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Também se acostuma encontrá-lo na literatura como ReBCO.

^b Na definição do grupo das terras raras, este inclui o elemento Y (ver secção 3.3.1). Porém, na literatura específica de supercondutividade acostuma-se encontrá-lo como fora do grupo, pelo que aparece Re=terras raras e Y. Neste trabalho, ao referirmos a terras raras estaremos incluindo sempre dentro desta denominação o elemento Y.

do fenômeno da supercondutividade de alta temperatura ainda hoje não são completamente entendidos.

Existem algumas características comuns à maioria dos HTS descobertos até o presente, que resultam de utilidade para entender o fenômeno ou pesquisar na busca de novos materiais supercondutores. Os supercondutores de alta temperatura se caracterizam por estar formados, em sua grande maioria, por uma estrutura de planos paralelos de cobre (Cu) e oxigênio (O). Geralmente aparecem grupos de planos vizinhos de óxido de cobre, separados por planos de óxidos de outros metais chamados de planos isolantes (Figura-3-1). Este tipo de composto é chamado *cuprato* e durante muito tempo foi associada a presença destes planos tanto com a condutividade elétrica, quanto com a existência de supercondutividade. Tem se encontrado que o número de planos vizinhos de CuO_2 influencia diretamente na temperatura de transição, mas que as propriedades quase não resultam modificadas quando muda o número dos planos intermediários. Também tem se encontrado que o número ótimo de planos seria de três, e que quando esse número é maior, T_C começa a decrescer^[29,41-42]. Porém a relação entre supercondutividade de alta temperatura e planos de CuO_2 é ainda uma questão aberta.

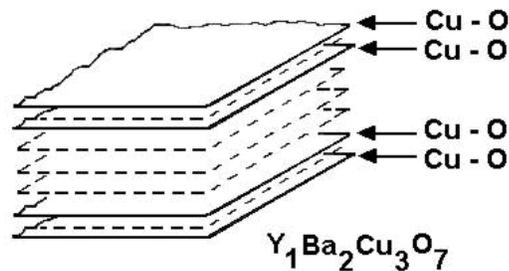


Figura-3-1 – Estrutura de planos no composto Y-123^[29].

Existem vários trabalhos discutindo se a supercondutividade de alta temperatura encontra-se limitada aos cupratos. Após o seu descobrimento, tem se pesquisado a procura de supercondutividade em outros compostos diferentes dos cupratos, tais como: Sr_2RuO_4 (1K), AC_{60} (33K), $(\text{Ba}, \text{K})\text{BiO}_3$ (31K), $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ (23K), e, mais recentemente, no MgB_2 , mas a temperatura crítica mais alta alcançada não supera os 40 K. Na mesma

direção Dow^[43] analisa a existência de supercondutividade no Sr_2YRuO_6 , dopado em quantidades pequenas com Cu nos sítios ocupados pelo Ru. Dessa forma, este composto que não é formado por planos de CuO_2 (e onde a quantidade de Cu é muito pequena para ser associada às propriedades supercondutoras), tem uma temperatura de transição de 45 K, ainda bem menor que a alcançada na família dos cupratos.

Como será discutido nos próximos capítulos, a existência ou não de supercondutividade no Pr-123 está diretamente relacionada com a suposição de que os planos cupratos são ou não responsáveis pela supercondutividade de alta temperatura.

3.2 O Y-123

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Y-123) foi descoberto no ano 1987 pelo grupo de Wu e Chu^[2] sendo um dos supercondutores mais estudados, com uma temperatura crítica de 92 K^a. A maioria dos materiais supercondutores tem estruturas cristalográficas de alta simetria, geralmente cúbicas, mas alguns deles, em particular os de alta temperatura, apresentam estruturas de simetria menor, sendo em sua maioria tetragonais ou ortorrômnicos. A estrutura do Y-123 pode ser tanto tetragonal como ortorrômnica, mas no estado supercondutor o Y-123 tem **sempre** simetria ortorrômnica^[7,44]. Esta estrutura é mostrada na Figura 3-2.

^a O composto Y-123 é usado como referência para toda a família Re-123, tanto que quando se fazem substituições de outros elementos se costuma encontrar a frase: “átomos de Re nos sítios do Y”

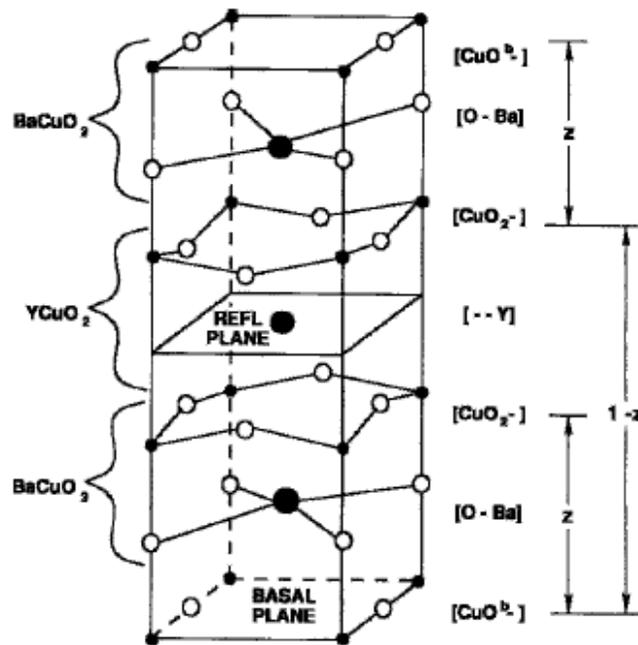


Figura 3-2 - Estrutura do Y – 123 mostrando os diferentes planos que o compõem, e os grupos do tipo perovskita^[7].

Muitos dos supercondutores de alta temperatura têm estruturas que são variações das chamadas perovskitas. Particularmente, o Y-123 apresenta essa característica, já que é formado por um empilhamento (*stacking*) de estruturas perovskitas. As perovskitas são cerâmicas (sólidos que contem entre seus componentes elementos metálicos e não metálicos - geralmente oxigênio) com uma disposição atômica particular. O composto protótipo das perovskitas é o Titanato de Bário, BaTiO₃, e sua forma ideal é ABX₃, sendo formado por cubos onde os elementos aparecem na proporção 1:1:3. Os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não metálicos. O elemento A está localizado no centro de cada cubo, 8 elementos tipo B ocupam os vértices, e os ânions X se situam nos pontos médios das 12 arestas do cubo. Existem diversas variedades de perovskitas, seja mantendo a sua estrutura ideal, como apresentando modificações, e incluindo diferentes elementos. Dessas modificações surge uma ampla variedade de propriedades que vão desde materiais isolantes, até semicondutores, supercondutores, condutores, entre outros. A estrutura do Y-123 está formada por três perovskitas: BaCuO₃, YCuO₂ e BaCuO₂ (Figura 3-2). As duas últimas têm um oxigênio a menos em cada célula unitária. Daí que estes materiais são denominados comumente como estruturas perovskitas deficientes em

oxigênio^[7].

Este composto é formado por uma estrutura de planos paralelos. Analisando cada célula unitária, encontramos que esta é formada por um plano com átomos de Y no meio de dois planos de CuO_2 . Logo se tem dois planos de BaO e finalmente mais dois planos de CuO. Os átomos de Cu e O deste último estão ordenados em cadeias Cu-O-Cu-O ao longo da direção cristalina b . Por isso são chamados de CuO para diferenciá-los dos planos de CuO_2 . Analisando cada um destes planos encontra-se que os de CuO têm duas vacâncias de O, e os de Y tem 4 vacâncias de O. Esta estrutura é mostrada na Figura 3-3 onde podemos observar que os planos de CuO tem uma vacância de oxigênio na direção a , que faz com que a célula unitária se comprima levemente, o que resulta numa distorção da célula, com $a < b$. Distinguimos os diferentes sítios dos átomos de oxigênio e de cobre tal como se mostra na Figura 3-3. Nomeamos O(1) aos átomos de oxigênio localizados nas cadeias CuO. Os átomos localizados nos planos de CuO_2 são chamados de O(2) e O(3), diferenciando se estes estão alinhados ou não com os das cadeias de CuO. Os átomos O(4) são os que estão nos planos de BaO. Já para os átomos de cobre usamos a denominação de Cu(1) e Cu(2) dependendo de se estão localizados nas cadeias ou nos planos respectivamente.

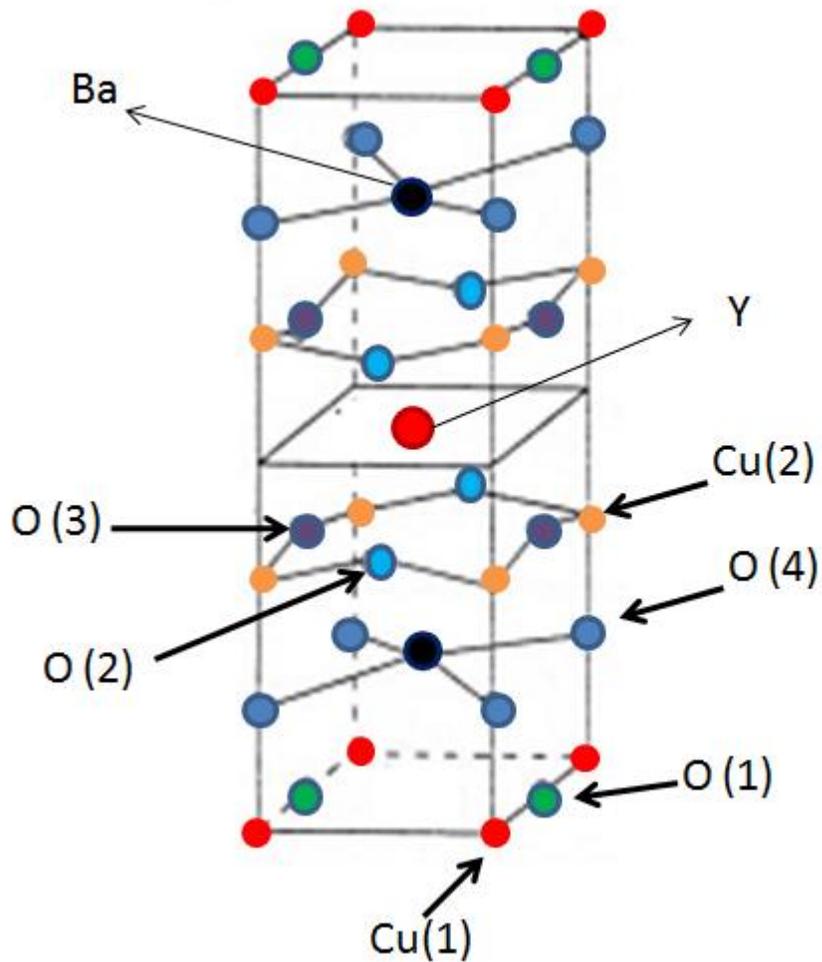


Figura 3-3 – Esquema da célula unitária do Y-123, mostrando a denominação dos sítios dos átomos de oxigênio e de cobre.

As propriedades deste material dependem fortemente da estequiometria de oxigênio (ou seja, do valor de d) sendo que ele é supercondutor, somente para $d > 0,4$. Na Figura 3-4 se mostra uma curva da dependência da temperatura crítica com o conteúdo de oxigênio^[27]. Podemos observar que T_C varia desde um valor máximo de 92 K, para o conteúdo ótimo de oxigênio ($x=0,9$) diminuindo até deixar de ser supercondutor.

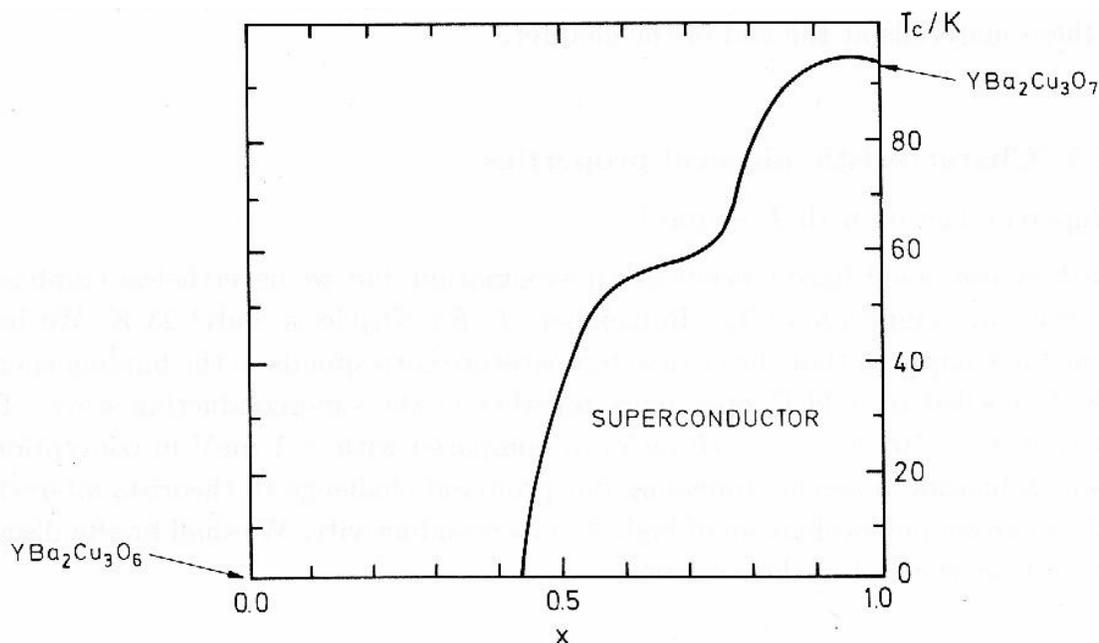


Figura 3-4 - Variação da temperatura de transição supercondutora, T_c , com o conteúdo de oxigênio^[27].

3.3 O Pr no Y-123

Desde o descobrimento de supercondutividade no Y-123 em 1987^[2], surgiu um grande interesse em substituir diferentes elementos para os átomos nos diferentes sítios do Y-123. De acordo com a literatura, a substituição do elemento Y por elementos das terras raras não tem efeitos importantes sobre a supercondutividade (ver, por exemplo, Ref.^[9]), sendo exceções a esse comportamento a substituição por Ce e por Tb que não formam a fase 123, por Pm que não é estável e até o presente não foi sintetizado e, finalmente, por Pr. A substituição parcial de Pr nas diferentes famílias de HTS tem sido bastante estudada sendo que para a família das Re-123 os efeitos do Pr ainda não são totalmente entendidos^[13]. Em particular, existe até hoje uma grande controvérsia a respeito se o Pr-123 é ou não é um material supercondutor. Este composto tem sido considerado por muito tempo como um semiconductor antiferromagnético (^[45,46] entre outros), com uma

temperatura de Néel variando entre 10 K e 17 K. Nesta família, a substituição parcial por Pr nos sítios da Re destrói a supercondutividade, encontrando-se que a temperatura crítica (T_C) diminui quando o conteúdo de Pr aumenta, sendo que a partir de um valor crítico de concentração de Pr (que depende de Re) o material não é supercondutor^[12].

Do ponto de vista tecnológico, filmes finos de Pr-123 têm sido largamente utilizados na forma de barreiras isolantes em super-redes e dispositivos de junções Josephson baseados em materiais HTS (^[47-49] entre outros). Do ponto de vista da Física básica, o Pr-123 tem sido investigado por mais de uma década por ser o único isolante antiferromagnético, iso-estrutural com a família dos cupratos supercondutores do tipo Re-123. Esta exceção constitui um dos mais excitantes casos de supressão da supercondutividade nos cupratos de alta temperatura. Devido ao fato de que durante muitos anos não se encontraram evidências de supercondutividade no Pr-123 existiu um grande esforço por entender o comportamento desse material e da série YPr-123. Dessa maneira, diversos autores desenvolveram diferentes modelos procurando explicar por que o composto com Pr não é supercondutor, que serão detalhados nas próximas seções. Porém, resultados mais recentes de vários grupos de investigação mostram indícios claros de que em certas condições não somente a condutividade, mas a supercondutividade, podem ser restabelecidas no composto puro estequiométrico da forma $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ^a. A partir desse momento outros modelos e explicações apareceram na literatura tentando entender este fenômeno.

3.3.1 Propriedades das terras raras

O grupo dos lantanídeos (que à exceção do lantânio se caracterizam por ter a camada *f* semi-cheia) mais os elementos Y e Sc formam o grupo chamado de Terras Raras. O estado de oxidação mais freqüente dos elementos deste grupo é +3, mas alguns deles podem ter também valores de valência estável +2 ou +4.

^a No capítulo dos resultados mostraremos que sob condições específicas de síntese, não somente o Pr-123 mas a série toda pode ser supercondutora.

Elemento	Nº atômico	Nº elétrons 4f	Raio Iônico efetivo R ⁺³ (Å)	Momento magnético ^a (μ _B)
Sc	21	0	0,745	0
Y	39	0	0,900	0
La	57	0	1,045	0
Pr	59	2	0,997	3,58
Nd	60	3	0,983	3,62
Sm	62	5	0,958	0,85
Eu	63	6	0,947	7,94
Gd	64	7	0,938	7,94
Dy	66	9	0,912	10,64
Ho	67	10	0,901	10,90
Er	68	11	0,890	9,58
Tm	69	12	0,880	7,56
Yb	70	13	0,868	0
Lu	71	14	0,861	0

Tabela 3-1 Propriedades das terras raras: número atômico, número de elétrons da camada 4f, raio iônico efetivo e momento magnético (valores obtidos da Ref. ^[50])

Uma característica desta série é a chamada contração lantanídea, dada por uma diminuição do tamanho do raio iônico com o aumento do número atômico (Figura 3-5). As propriedades eletrônicas das terras raras estão vinculadas com a parte radial da função de

^a Momento magnético calculado como $g\sqrt{J(J+1)}$, sendo g o fator de Landé, e J o momento angular, expressada em unidades do magneton de Bohr, μ_B

onda dos elétrons $4f$. Nas terras raras o momento magnético tem origem nas camadas mais internas ($4f$) o que faz que seja difícil uma interação direta com os momentos dos átomos vizinhos. Então a interação magnética se produz mediante os elétrons de condução, resultando numa interação de troca (ou de *exchange*) de longo alcance do tipo *RKKY*^[51]. Os elementos Y, La, Lu, Yb e Eu são não magnéticos devido ao fato de ter as camadas f , ou vazias, ou completas. Na Tabela 3-1 podem se encontrar os valores do número atômico, raio iônico, número de elétrons na camada $4f$ e momento magnético dos elementos da família das terras raras.

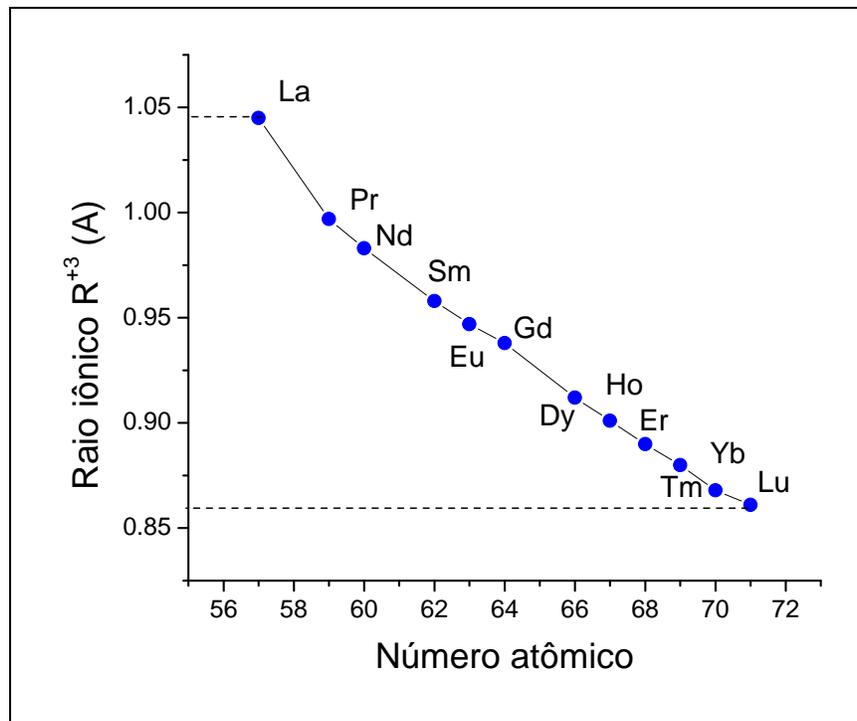


Figura 3-5 – Raio iônico dos elementos das terras raras em função do número atômico (Dados obtidos da Ref. ^[50])

Estas propriedades dos elementos das terras raras são importantes quando queremos analisar a influência cada um deles quando ele é colocado no sítio do Y, no Y-123.

3.3.2 Os outros membros da família Re-123

Para todas as outras substituições no sítio do Y no Y-123 (excetuando-se à priori o Pr) o composto é supercondutor de alta temperatura. O único que apresenta algumas dificuldades é o La-123. O La-123 é um material supercondutor, mas que também apresenta dificuldades para ser sintetizado na estrutura adequada que apresente comportamento supercondutor. Neste sentido Brass^[52], por exemplo, estuda a síntese do La-123 nas condições usuais de calcinação e sinterização em atmosfera de oxigênio (e pelo método convencional de reação estado sólido), encontrando que o material não é supercondutor. Já quando se combina a atmosfera de oxigênio com uma atmosfera de nitrogênio (dependendo da região de temperaturas) o resultado muda completamente obtendo-se amostras supercondutoras com $T_C \sim 90$ K. Segundo estes autores, uma das conseqüências de usar uma atmosfera inerte é que ela inibe a substituição do La por Ba na estrutura. Em filmes também se encontrou que, dependendo do método de preparação, as amostras podem ser supercondutoras com $T_C \sim 92$ K^[53].

3.4 Propriedades do Pr-123 e da família YPr-123

3.4.1 Estruturais

A estrutura do $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ é similar à dos outros membros da série $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Re-123), em particular à do Y-123 - o mais estudado supercondutor de alta temperatura - a qual já foi analisada na secção 3.2. Como já foi explicado para o Y-123, este composto está formado por três planos de CuO, entre dois planos que contém Ba e O, e um que contém Pr^[29]. Analisando sua estrutura em cada plano, se tem que os planos CuO têm duas vacâncias de oxigênio, e os planos de Pr têm 4 vacâncias de oxigênio. Os planos de CuO foram considerados durante vários anos como os principais responsáveis pela supercondutividade de alta temperatura. Porém, resultados mais recentes põem em dúvida a

origem da supercondutividade nos HTS encontrando-se resultados não consistentes com a afirmação de que sua origem esteja nos planos cupratos, mas nas cadeias ou nos chamados reservatórios de carga. Estes aspectos serão comentados com mais detalhe na revisão dos modelos no Capítulo 4.

Na literatura se encontram valores para os parâmetros de rede do composto PrY-123^[14] para diferentes concentrações de Pr, os que estão representados na Figura 3-6. Em todas as publicações encontradas, as amostras estudadas foram preparadas em atmosfera de oxigênio e usando o método de reação de estado sólido, resultando não supercondutoras para altas concentrações de Pr, como já foi mencionado anteriormente. Calculando a distorção ortorrômbica como sendo $\frac{b-a}{b+a}$ se encontra que a célula é altamente ortorrômbica para o extremo $x=0$, perdendo esta característica para conteúdos mais altos de Pr, sendo que a partir de $x \sim 0,8$ a célula é tetragonal. Estes dados foram calculados a partir de parâmetros estruturais de amostras preparadas por Peng *et al.*^[14] sob atmosfera de oxigênio. É importante lembrar que o composto Y-123 e os outros membros da família podem ter tanto estrutura tetragonal como ortorrômbica, sendo que somente na ortorrômbica são supercondutores. Portanto esta perda das propriedades supercondutoras no composto YPr-123 quando aumenta o conteúdo de Pr poderia estar associada em alguns casos à mudança da simetria no mesmo. Porém, como discutiremos no Capítulo 7, resultados obtidos neste trabalho mostram que a distorção ortorrômbica ainda é alta^[54], para as amostras supercondutoras com alto conteúdo de Pr preparadas sob atmosfera de argônio. Então, as condições de síntese poderiam influenciar diretamente na simetria e finalmente nas propriedades supercondutoras. Também se encontram trabalhos de outros autores onde a simetria continua sendo ortorrômbica ainda para altos conteúdos de Pr, só diminuindo levemente no extremo do Pr puro e cujas amostras não são supercondutoras^[45]. Portanto, aqui temos uma diferença importantíssima nos resultados de diferentes autores, em amostras preparadas por métodos similares. A maioria destes autores coincide em que os parâmetros de rede a , b , c aumentam seu valor com x .

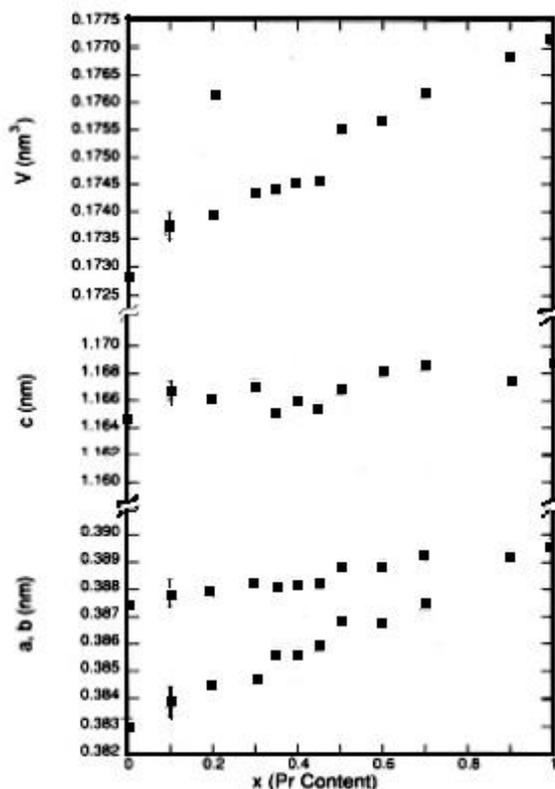


Figura 3-6 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária para o composto $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [14].

3.4.2 Efeito do tamanho do Raio iônico

O valor do raio iônico efetivo do Pr no Pr-123 tem um valor intermediário entre o raio do La no La-123 e do Nd no Nd-123 (mas está muito perto do valor do Nd), sendo estes dois compostos supercondutores a temperaturas da ordem de 90 K. Portanto, somente uma distorção na célula por causa da diferença entre os raios iônicos não explicaria a perda das propriedades supercondutoras. Porém, como será discutido nas próximas seções, o fato de ser maior que o de outras terras raras o diferencia na hora de considerar em quais outros sítios da estrutura ele poderia estar, sem distorcer muito a rede. Uma observação importante é que o La-123 não é sempre supercondutor, sendo as condições de síntese as que influenciam neste resultado^[52], como foi comentado na seção anterior.

Resultados obtidos por Chen *et al.*^[55] concluem que, para uma concentração fixa de

Pr, um aumento do raio iônico da Re leva a uma diminuição linear da temperatura de transição, T_C , no PrRe-123, como pode-se observar na Figura 3-7.

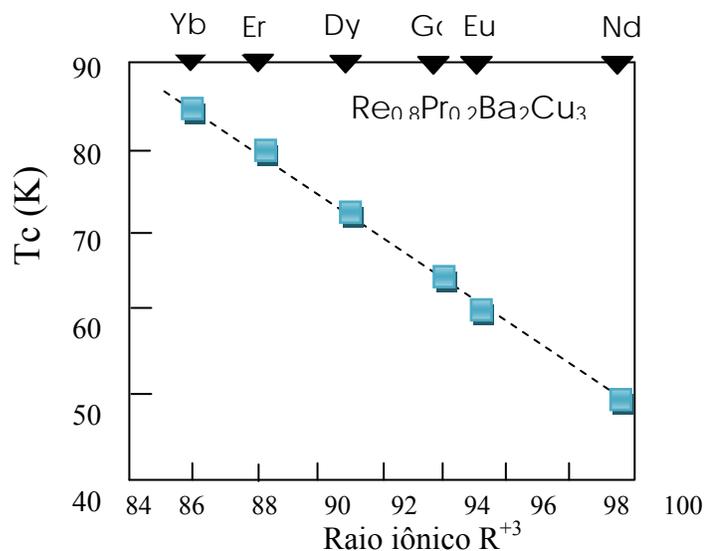


Figura 3-7 - Temperatura crítica para diferentes elementos das terras raras Re no $\text{Re}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ [55].

3.4.3 Valência do Pr

Existe uma ampla discussão na literatura respeito à valência do Pr, quando este elemento forma parte de um composto ou aparece como dopante. A valência do Pr nos compostos da família $\text{Re}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (RePr-123) tem sido analisada por diversas técnicas, existindo uma grande controvérsia devido a que os resultados obtidos por diferentes autores são contraditórios. A principal questão a ser resolvida é determinar se a valência do Pr é +3, +4 ou mista, sendo esta resposta de grande importância na validação dos modelos existentes, como será discutido nas próximas seções. Pode se encontrar um grande número de trabalhos tentando achar uma resposta, mas ainda hoje, essa é uma questão aberta e controversa. A seguir se mencionam, a modo de exemplo, os resultados de alguns destes trabalhos.

Encontram-se análises teóricas da suscetibilidade magnética do Pr-123, que

concluem que é essencial a consideração da interação entre os íons de Pr^{+3} e os íons de $\text{Cu}(2)$ para reproduzir o comportamento da suscetibilidade magnética em função da temperatura^[56], onde observa-se que o inverso da mesma tem uma leve concavidade. Nesse modelo, os autores conseguem reproduzir o comportamento sem introduzir íons de Pr^{+4} , sustentando que neste composto a valência do Pr seria efetivamente +3. Outro exemplo é o trabalho realizado por Hilscher^[57], onde são estudadas amostras de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por técnicas de espalhamento de nêutrons, calor específico e susceptibilidade. Neste contexto, o autor discute que os resultados experimentais podem ser interpretados corretamente mediante a teoria do campo cristalino supondo unicamente a presença de íons com valência Pr^{+3} .

Medidas de espectroscopia realizadas pelo grupo de Fink^[58], também concluem que a valência é +3. Outros autores propõem que a valência do Pr é +3 para valores pequenos de x , mas esse valor aumentaria quando o conteúdo de Pr é maior (por exemplo o grupo de Lei^[59]). Contrariamente, o grupo de Yamani^[60] conclui, através de medidas de suscetibilidade magnética, que o valor efetivo é +3,86 independentemente da fração de Pr (em amostras de PrGd-123).

Um trabalho publicado por Akhavan^[13], contém uma revisão dos estudos experimentais sobre a valência do Pr neste composto, concluindo que a valência do Pr estaria mais perto de +3, mas esse valor aumentaria levemente para alguns dos membros dos YPr-123. Um trabalho recente do grupo de Palles^[61] volta sobre a discussão da valência e mediante análise de medidas de espectroscopia Raman conclui que o valor é +3. Contrariamente, outro trabalho também muito recente, utiliza técnicas de espectroscopia de absorção de raios-x obtendo um valor estimado para a valência levemente maior do que +3^[62].

Em resumo, o assunto da valência deste composto não tem um resultado definitivo estando ainda em aberto. Como discutiremos no próximo capítulo, este assunto da valência efetiva é extremamente importante, já que é a base para alguns dos modelos que tentam explicar a perda de supercondutividade no Pr-123.

3.5 Ordenamento magnético.

Resultados de medidas de susceptibilidade magnética, calor específico e difração de nêutrons obtidos por diferentes autores, reportam um ordenamento antiferromagnético do Pr no Pr-123 a uma temperatura de 19 K. Esta temperatura é duas ordens de grandeza maior que o esperado por interação dipolar direta (*exchange*) ou devido a interação *RKKY*. O valor de T_N é também bastante maior ao encontrado para outros membros da família Re-123, sendo o valor mais alto de 2,3 K para o Gd-123. Também, tem se encontrado que T_N no Pr-123 tem uma dependência muito fraca com o valor do campo magnético aplicado^[63]. Alguns autores relatam que a transição antiferromagnética a temperaturas tão altas^a acontece somente nas amostras não supercondutoras, marcando ai uma diferença neste aspecto, entre as amostras de Pr-123 supercondutoras e as não supercondutoras. Nas poucas referências encontradas de amostras supercondutoras, os resultados no que tem a ver com esta transição são diferentes dependendo do autor. Alguns autores não reportam a existência de transição antiferromagnética até as temperaturas que em que foram realizadas as medidas^b [64]. Já, outros autores encontram esta transição na mesma temperatura em amostras de Pr-123 não supercondutoras que em outras supercondutoras^[65].

3.6 Outras substituições no sítio Re para família Re(1)Re(2)-123

É interessante analisar o que acontece com a temperatura de transição quando substituímos parcialmente os átomos do Y (no Y-123) por outros elementos das terras raras (Re), para os quais o composto Re-123 seja, sem dúvidas, supercondutor^c. Quando

^a Da ordem de 17-19 K, ou seja, uma ordem de grandeza maior que nos outros membros da família Re-123, que são supercondutores.

^b Geralmente até 5 K [62].

^c Por exemplo YNd-123, YGd-123, ou NdGd-123.

procuramos na literatura exemplos deste tipo de substituições, surge uma grande dificuldade, já que encontramos poucos trabalhos publicados. Um dos autores encontrados, que realiza estudos deste tipo^{[66],[67]}, caracteriza cristais de YNd-123 e YSm-123, encontrando que todas as amostras da série são supercondutoras, com T_C da ordem de 90 K. Portanto, nesta situação não se perdem as propriedades supercondutoras quando se introduz Nd ou Sm no lugar do Y. Para valores de x maiores que 0,4, estes autores encontraram um aumento da ocupação do Nd ou do Sm no lugar do Ba, o que produz como consequência uma diminuição da temperatura T_C . Outro exemplo é um trabalho publicado pelo Yang em amostras de EuY-123 para as quais a temperatura de transição encontra-se acima dos 90 K para todos os membros da série, desde o Y-123 até o Eu-123^[68]. Portanto, se o Pr-123 fosse supercondutor, seria de se esperar, a priori, que todas as amostras de YPr-123 fossem também supercondutoras a temperaturas da ordem de 90 K, para amostras sem defeitos (em particular, sem ocupação do Pr no lugar do Ba).

Capítulo 4 Modelos para o Pr-123

Neste capítulo apresentamos uma revisão dos modelos e das interpretações encontradas na literatura para a supressão da supercondutividade no PrRe-123, assim como para os trabalhos mais recentes que encontram que, sob certas condições, o Pr-123 poderia ser supercondutor. É complicado realizar uma revisão deste assunto na literatura, devido à grande quantidade de trabalhos teóricos na área, e, principalmente, à grande controvérsia existente entre os trabalhos dos diferentes grupos. Para cada um dos modelos encontramos argumentos a favor e outros contrários, e resultados experimentais que os sustentam e outros que os contradizem.

Existem várias teorias tentando explicar por que o Pr-123 não pode ser supercondutor a diferença dos outros membros da série. Basicamente podemos classificá-las em três, que serão explicadas em mais detalhes a seguir

- 1) Teorias baseadas na possível hibridização de orbitais eletrônicos entre o Pr e o O, propostos pelos autores R. Fehrembahr e T. M. Rice (FR) e A. I. Lichtenstein e I. I. Mazin (LM). Estes dois modelos serão denominados daqui pela sigla formada pelas iniciais dos autores, ou seja, FR e LM respectivamente.
- 2) *Hole filling* - propõe como causa da supressão da supercondutividade o fato do Pr ter valência tanto +3 como +4, diferente da maioria das terras raras, onde a valência é sempre +3. Esse excesso de carga preencheria, segundo este modelo, os buracos nos planos CuO que seriam os responsáveis da supercondutividade.
- 3) *pair-breaking* – o momento magnético do Pr quebraria os *pares de Cooper*, destruindo a supercondutividade.

Como veremos a seguir, para alguns autores um destes modelos explicaria o que acontece no Pr-123 enquanto que para outros seria uma combinação deles que conseguiria

modelar o problema.

É importante ressaltar que em todas estas teorias os *planos cupratos* cumprem um papel muito importante na origem da supercondutividade. Discutiremos mais tarde as conseqüências do Pr-123 ser ou não supercondutor nas teorias que tem a ver com a origem da supercondutividade.

Enquanto vários grupos procuraram uma explicação para o fato de Pr-123 não ser supercondutor, outros autores^a propuseram que o Pr-123 na sua composição pura é supercondutor, mas no processo de fabricação seriam gerados defeitos suprimindo a supercondutividade. O principal destes seria dado por causa do Pr estar ocupando alguns dos sítios do Ba na estrutura. Segundo estes autores as teorias que colocam a supercondutividade nos planos cupratos já não podem ser válidas, pelo que as teorias da supercondutividade de alta temperatura devem ser revisadas. Na Tabela 4-1 se resumem estas principais teorias; elas serão detalhadas na próxima secção.

^a Principalmente o grupo de Blackstead e Dow

Modelo (ou explicação)	Principais autores a favor	A favor - evidências	Principais Autores / evidências em contra
Hibridização de orbitais (entre os orbitais do Pr e do O)	FR - LM ^a [15]	Takata – radiação síncroton-densidade de carga ^[69] Merz – NEXAFS – nêutrons ^[70]	Blackstead
<i>Pair-Breaking</i> (Íons magnéticos quebram pares de Cooper)	Xu ^[17]	Dependência linear entre % de Pr e Tc	Yamani – dependência não linear Gd-123 } Sm-123 } SC
<i>Hole Filling</i> (excesso de elétrons do Pr preenchem buracos responsáveis pela supercondutividade)	Neumeier ^[18] Tang ^[19]	Valencia do Pr +4	Valencia do Pr +3 (Variadas evidencias experimentais)
Pr nos sítios do Ba (Átomos de Pr ocupam sítios do Ba no lugar dos sítios do Y)	Blackstead-Dow ^{[71][72]} (Pair breaking do Pr no sítio do Ba)	Diferenças entre o Pr-123 não supercondutor e o supercondutor	Xu ^[17] Harris – Medidas de EXAFS ^[73] Palles – micro Raman ^[61]
	Tang ^[19] (Hole filling)		

Tabela 4-1 - Resumo dos modelos existentes para explicar por que o Pr-123 não seria supercondutor

^a Fehrenbacher – Rice e Lichstenstein – Mazin

4.1 Modelos para explicar porque o Pr-123 não é supercondutor

Nesta secção analisaremos com mais detalhes cada um dos modelos que tentam explicar por que o Pr-123 não é supercondutor.

4.1.1 Hibridização de orbitais

Modelos de Fehrembacher - Rice e de Lichtenstein – Mazin

O modelo original é proposto por R. Fehrembacher e T. M. Rice^[15], e modificado por I. I. Mazin e A. I. Lichtenstein^[16,74]. Estes autores partem do fato do Pr-123 (e a série PrY-123 a partir de certa porcentagem de Pr) não ser supercondutor. Posteriormente, após a publicação de evidências experimentais mostrando supercondutividade no Pr-123 puro, Mazin introduziu algumas modificações^a nas teorias anteriores^[75]. Este modelo analisa a configuração eletrônica do Re-123, e estuda teoricamente a hibridização dos orbitais p do O e os f do Pr discutindo a possibilidade deste composto ser ou não supercondutor.

Começaremos explicando os principais pontos do modelo original de Fehrembacher e Rice. Na família Re-123 o íon da terra rara forma um cubo quase perfeito com os oito oxigênios vizinhos. Se consideramos a estrutura eletrônica dos átomos que podem estar ocupando os sítios da Re, encontramos que para o Pr, entre os sete orbitais de simetria f (Figura 4-1), um deles é formado por oito lóbulos equivalentes que estão dirigidos em direção aos oito oxigênios próximos, ou seja, nas direções $[\pm 1, \pm 1, \pm 1]$.

^a As modificações propostas por Mazin, explicam o restabelecimento da supercondutividade no Pr-123, mas não discute os outros membros da série (outros valores de x *a priori* não são supercondutores).

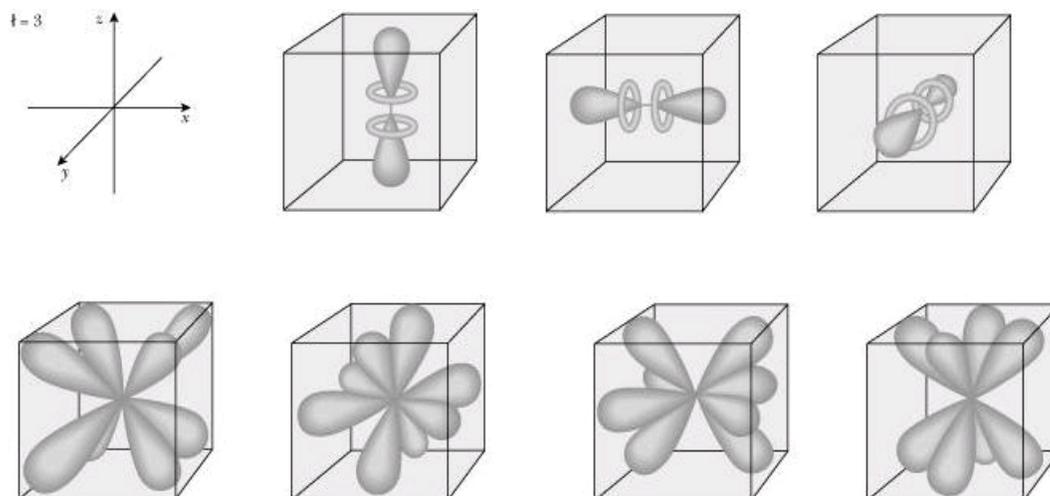


Figura 4-1 - Orbitais de simetria f para o átomo de Pr

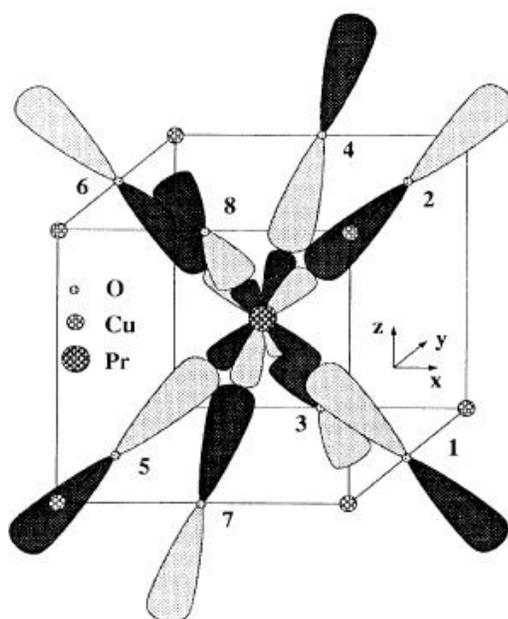


Figura 4-2 – Representação dos oito orbitais do oxigênio apontando ao sítio do Pr, e mostrando o acoplamento com os orbitais f do Pr (da Ref.^[15])

Devido a que estes orbitais estão dirigidos diretamente aos oxigênios é de se esperar que exista um acoplamento $pf\sigma$ com os orbitais f da Re^a (onde σ significa que a hibridização tem simetria na linha que une os núcleos), como se mostra na Figura 4-2. O modelo FR pressupõe que os orbitais do O formam um ângulo de 45 graus^b com os planos CuO, e negligencia a interação direta entre os orbitais dos O próximos.

Então a estrutura eletrônica dos bi-planos ReCu_2O_4 (veja Figura 4-3) pode ser dividida em bandas $pd\sigma$ dos CuO_2 , mais as bandas $pd\sigma$ do acoplamento Re-O. Ou seja, os estados p do O dirigidos ao longo das ligações Cu-O (orbitais $p\sigma$) participam das bandas $pd\sigma$, e os que são perpendiculares aos mesmos (orbitais $p\pi$) participam das bandas $fd\sigma$.

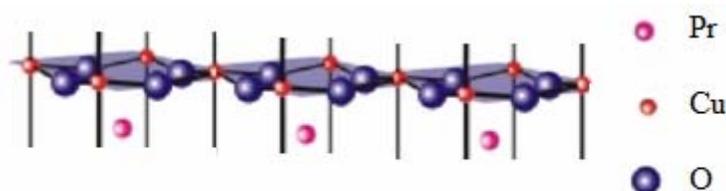


Figura 4-3 – Esquema dos Bi- planos PrCu_2O_4

Estes autores analisam por modelos de teorias de bandas a estrutura das mesmas para o composto Y-123 e para o Pr-123, encontrando-se que no último aparece uma banda acima do nível de Fermi. Isto pode ser interpretado como um preenchimento dos buracos nos planos cupratos, que seriam os responsáveis pela supercondutividade. Então, nestes compostos ($\text{Pr}_x\text{Re}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) a supressão da supercondutividade é atribuída a uma transferência de buracos (*holes*) da banda supercondutora $pd\sigma^*$ para um outro estado $pf\sigma^*$ (chamado estado FR ou banda FR). Este estado é considerado pelos autores como sendo fortemente localizado. Veremos logo que esta é uma das principais diferenças com o modelo modificado por LM.

^a Esta hibridização não existe quando $\text{Re}=\text{Y}$, já que os estados $f(z(x^2-y^2))$ responsáveis pelo acoplamento não estão preenchidos.

^b Posteriormente LM encontraram que esse valor para o ângulo estava errado, pelo que foi modificado.

O modelo LM, diferente do modelo FR, considera a interação direta entre os orbitais dos oxigênios, que tinha sido negligenciada no modelo de FR (por interação direta entendem-se todas as interações que não envolvam estados f do Pr, ou seja são consideradas as interações via os orbitais do Cu d_{xz} e d_{xy}). Estes autores^[74] encontraram que a suposição do ângulo de 45 graus entre os orbitais de O e os planos cupratos não estava correta, sendo esse ângulo igual a $\tan^{-1}(\frac{1}{\sqrt{2}}) \approx 36^\circ 16'$; por essa razão os autores realizaram esta modificação.

Eles encontraram que esta interação direta entre os oxigênios leva a uma banda dispersiva. Estes autores consideram que a transferência de buracos é desde a banda $pd\sigma$ a outra banda, e não a estados localizados como no modelo anterior. Lichtenstein e Mazin calculam esta interação (*hopping*) assim como outros parâmetros importantes da estrutura eletrônica, usando o método LDA+U^[76], incluindo os termos coulombianos de correlação na banda f da terra rara. Lichtenstein e Mazin, calcularam a estrutura de bandas do RePr-123 partindo do modelo básico FR, e considerando correlações coulombianas nos sítios do Pr. Segundo estes autores, o modelo explica os efeitos da pressão, e também seria compatível com a possível supercondutividade do Pr-123.

O problema mais importante deste último modelo é o fato de prever a transferência de cargas desde um sistema metálico num outro sistema metálico. Portanto este modelo poderia explicar a supressão da supercondutividade, mas não a perda do caráter metálico. Os mesmos autores argumentam à respeito, que o modelo só seria válido para baixos limites de x , ou seja, baixas concentrações de Pr, e os resultados não poderiam ser extrapolados a valores mais altos ou ao próprio Pr-123 puro. Aqui fica uma questão em dúvida, já que a região de interesse para ser analisada pelas perdas das propriedades supercondutoras é justamente aquela de alto conteúdo de Pr.

O fato de se encontrar supercondutividade no Pr-123 puro, faz com que algumas outras modificações precisem ser realizadas. Mazin^[75] discute essas novas evidências no marco das teorias anteriores de FR e LM. Para este autor, a forma de explicar esse restabelecimento da supercondutividade consiste em supor que existem portadores livres para $x=1$ (e para alguns outros valores) e a supressão da supercondutividade se deve à

localização destes portadores. Desta forma se elimina definitivamente a possibilidade de existir transferência de buracos (modelo de *hole filling*), já que isso não é compatível com o restabelecimento da supercondutividade. Estes resultados também eliminariam os modelos que supõem algum tipo de *pair breaking*.

Considerando a geometria correta entre as ligações Pr-O, Mazin discute que o modelo FR se adéqua melhor aos resultados experimentais do que o LM^[75]. Este autor calcula a banda eletrônica definida pela hibridização dos enlaces Pr-O usando o método de cálculo de bandas conhecido como *tight binding* para o Hamiltoniano, considerando interações entre vizinhos próximos. Os resultados para a estequiometria ideal do Pr-123 na temperatura do zero absoluto prevêem um comportamento metálico e até a possibilidade de ser supercondutor. Então segundo estes resultados teóricos, o Pr-123 seria o único supercondutor onde as cargas supercondutoras não residem nas bandas $\text{Cu}(x^2 - y^2) - \text{O}(p_\sigma)$ sendo de um caráter diferente. Em secções posteriores desta revisão, se mostrará que, para outros autores, a supercondutividade não estaria diretamente vinculada aos planos Cu-O, não somente para o Pr-123, mas para um grande número de HTS.

Neste sentido, Merz^[70] tem estudado amostras de $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por técnicas de difração de nêutrons e EXAFS (*x-ray absorption fine structure*), e a sua interpretação dos resultados obtidos leva a concluir que a perda de supercondutividade com o aumento da fração de Pr é devida à hibridização de orbitais Pr-O, descartando a possibilidade de se dever a *hole filling* ou a transferência de cargas entre planos ou cadeias. Outro exemplo de resultados experimentais a favor destas teorias é o trabalho de Takata^[69], onde se comparam resultados para amostras de Y-123 supercondutoras e de Pr-123 não supercondutoras, usando radiação síncrotron. Quando analisada a densidade de carga de cada um dos compostos, encontram diferenças que estariam, segundo os autores, diretamente vinculadas à hibridização existente no Pr-123.

Contrariamente a estes, e como será discutido posteriormente, Blackstead^[77] exclui a possibilidade da hibridização como responsável da falta de supercondutividade no composto.

Cálculo de bandas

Finalmente, e para mostrar o quanto pode resultar de controvertido este assunto, temos um exemplo de um trabalho encontrado na literatura que, através das mesmas hipóteses básicas utilizadas por FR, concluem que a estrutura de bandas do Pr-123 é de caráter diferente à do Y-123. Partindo dos resultados mencionados na secção anterior para o modelo FR, o grupo de M. C. Qian^[78] calculou a estrutura eletrônica do Pr-123 usando a aproximação de densidade local de spin (LSDA). Os resultados são comparados com os obtidos para o Y-123 com o objetivo de entender as diferenças entre ambos compostos desde o ponto de vista eletrônico. Estes cálculos se realizaram usando a técnica de orbitais lineares (*muffin tin* LMTO-ASA) considerando a aproximação dos átomos por esferas.

Para o Pr-123 é considerado o efeito de correlação para os elétrons $3d$ do Cu e os $4f$ do Pr (LSDA + U), sendo considerado o efeito da interação coulombiana no sítio. Por outro lado, para o Y-123 (que por ser um supercondutor é um sistema eletrônico fortemente correlacionado), não seria necessário levar em conta as interações coulombianas nos sítios, devido a que estas não devem afetar o caráter metálico das bandas de energia.

Os autores consideram os seguintes orbitais eletrônicos de valência: $5s, 5p, 4d$ para o Y, $6s, 6p, 5d, 4f$ para o Pr, $6s, 6p, 5d$ para o Ba, $4s, 4p, 3d$ para o Cu, e $3s, 2p, 3d$ para o O. Para simplificar, é considerado ordenamento ferromagnético no lugar de antiferromagnético para o Pr-123. Os autores encontram que no Y-123, considerar interações coulombianas (LSDA + U) não modifica a estrutura de bandas eletrônicas, quando se comparam com resultados considerando somente a aproximação LSDA. Já para o Pr-123 a correção considerando interação coulombiana nos sítios (LSDA + U) resulta significativa respeito aos resultados para o LSDA. O principal resultado é a aparição de um *gap* de energia causado pelos planos CuO_2 que estaria indicando o caráter isolante dos mesmos. Por outro lado, as cadeias CuO exibem caráter metálico (não necessariamente implica supercondutividade). Portanto, segundo estes autores, estes resultados suportariam as teorias de que o caráter isolante do Pr-123 é extrínseco ao material. Dos resultados também resulta que, de ser o Pr-123 um material supercondutor, a origem da supercondutividade não residiria nos planos CuO_2 mas nas cadeias CuO .

4.1.2 Modelo “*Magnetic Pair Breaking*”

O efeito das impurezas magnéticas num supercondutor foi muito estudado pelos físicos L. Gor’kov e A. Abrikosov^a na década dos 50. O fato dos íons magnéticos destruírem a supercondutividade era conhecido experimentalmente, mas foram estes autores que conseguiram modelar este fenômeno, e prever de que maneira as propriedades eletrônicas destes materiais eram modificadas quando se introduziam íons magnéticos. Este efeito é conhecido como *pair breaking*. Nesta teoria se estabelece que a presença de impurezas ou íons magnéticos atua quebrando os *pares de Cooper* e, conseqüentemente, destruindo a supercondutividade.

Este modelo prediz que, para o limite de baixos valores de x^b , o valor da temperatura crítica está dado por:

$$T_C(x) = T_C(0) - \left[\frac{\pi^2}{4k_B} N(E_F) \tau^2 (g-1)^2 J(J+1) \right] x \quad (18)$$

sendo $N(E_F)$ o número de estados no nível de Fermi, g o fator de Landé, J o momento magnético e τ é um parâmetro de interação de intercâmbio (*exchange*).

Portanto, esta teoria prevê uma depressão de T_C com a concentração de impurezas magnéticas (neste trabalho, a fração de Pr), que deve ter comportamento linear para o limite de baixa concentração de impurezas.

^a A. A. Abrikosov and L.P. Gor’Kov, Zh. Eksp.Theor.Fiz. 39, 1781 (1960); Sov.Phys. JETP 12, 1243 (1961).

^b Entende-se por baixos valores de x , concentrações correspondentes a uma redução de T_c de até ~ 50 %.

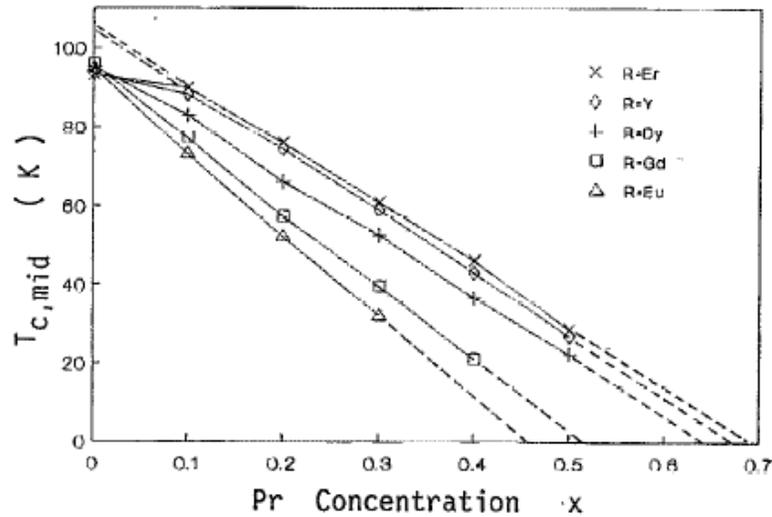


Figura 4-4 – T_C vs. concentração de Pr para amostras de PrRe-123, Re=Er, Y, Dy, Gd, Eu^[17].

Em relação a esta teoria como explicação da perda das propriedades supercondutoras no PrY-123 também existem trabalhos a favor e outros contrários. Alguns grupos que estudaram a dependência da temperatura crítica do $Re_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ com a dopagem de Pr^{[14],[17]} encontraram que os resultados são consistentes com a teoria de Gorkov-Abrikosov (GA). Um exemplo é o trabalho publicado pelo grupo de Xu^[17] com os resultados mostrados na Figura 4-4 para amostras de PrY-123. Como se pode observar, a relação $T_C(x)$ é linear para concentrações de Pr entre 10% e 50 % para o YPr-123. Porém o comportamento se afasta bastante do esperado pela teoria para frações de Pr perto de 0. Na Figura 4-5 se mostram os mesmos resultados num gráfico da temperatura crítica em função da fração de Pr (normalizadas pelos valores críticos de T_C e x). Pode se observar que os resultados também se afastam do esperado pela teoria de GA para valores de x maiores do que 0,6. Isto é relacionado pelos autores ao possível ordenamento magnético dos íons de Pr.

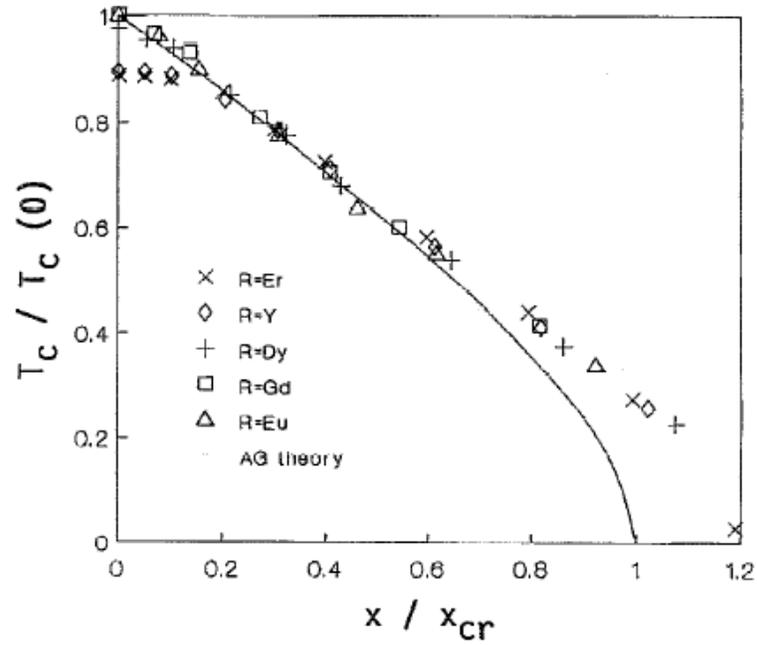


Figura 4-5 – Temperatura de transição reduzida $T_C/T_C(0)$ vs. concentração de Pr normalizado ao valor crítico^[17].

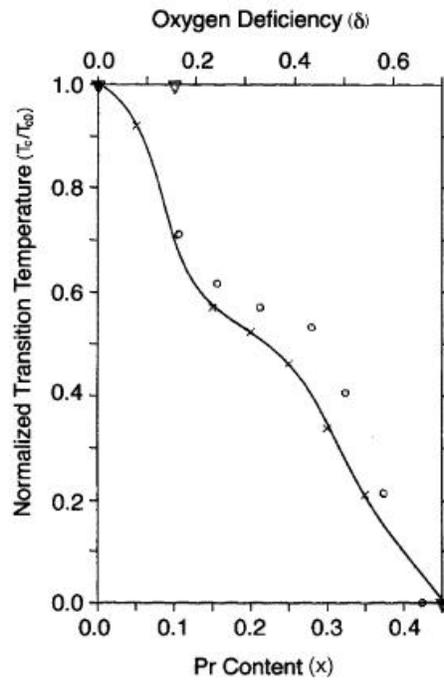


Figura 4-6 – Temperatura de transição normalizada vs. conteúdo de Pr no Pr-123 e vs. deficiência de oxigênio no Y-123^[60].

Outra série de resultados se mostra contrária a este modelo para o PrY-123. Por exemplo, resultados obtidos por Z. Yamani^[60] em amostras de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dopadas com Pr dão como resultado uma dependência da temperatura crítica com a dopagem que, segundo os autores, não concorda com a teoria de GA. Estes resultados se mostram na Figura 4-6. Nestas amostras, a temperatura de transição supercondutora diminui com a dopagem de Pr de uma forma não linear, contrariamente ao modelo de Gorkov - Abrikosov.

4.1.2.1 Outras interpretações

Também pode se observar nas curvas da resistividade para diferentes valores da dopagem de Pr, x , obtidas por Yamani^[60] (Figura 4-6) que o comportamento é similar ao observado nas curvas de resistividade para diferentes valores de oxigênio em amostras de $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (com $R=Y$, Re não sendo Pr, Ce, Tb). Ou seja, um aumento de Pr produziria um efeito similar ao da diminuição do oxigênio nas amostras de Y-123, como se observa na Figura 4-6. Nas amostras de Re-123, a redução no conteúdo de oxigênio reduz o número de átomos de oxigênio nas cadeias CuO da célula unidade, ou seja, dos chamados reservatórios de carga. Portanto ao mudar a estequiometria do oxigênio de $(7-y) \sim 7$ até $(7-y) \sim 6$ são introduzidas vacâncias nas cadeias CuO, devido a que existe uma tendência destas vacâncias a ocupar as cadeias simples^[79,80]. Quando $y=1$ não se terão cadeias sendo, portanto, destruída a supercondutividade. Portanto, estes autores interpretam o efeito da substituição de Pr analogamente à redução de oxigênio no Re-123. Então, tanto a desoxigenação das cadeias (que reduz carga negativa requerida para produzir portadores de carga (*holes*) nos planos CuO) quanto a dopagem com Pr (que reduz a concentração de buracos nos planos, introduzindo mais carga nos sítios dos oxigênios) afeta a supercondutividade. Esta interpretação implica que o principal responsável pela supercondutividade estaria nos planos CuO_2 , mediante o efeito das cadeias. Estes autores propõem, portanto, um modelo de correlação planos - cadeias (CPC).

4.1.2.2 - Questionamentos a este modelo

Finalmente, o modelo de *pair breaking* também é questionado como possível causa da supressão da supercondutividade nesta família, devido à existência de outros compostos com terras raras magnéticas como, por exemplo, o $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_C=94,8$ K) e o $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_C=93\text{K}^{[81]}$) que são ambos supercondutores. Além disso, é necessário mencionar alguns resultados em amostras com íons fortemente magnéticos (obtidos pelo grupo de Xu^[17]) tais como: Er, Dy e Gd (com momentos magnéticos de $9,59 \mu_B$, $10,63 \mu_B$ e $7,94 \mu_B$ respectivamente) que têm temperaturas de transição de 93,2 K, 95,2 K e 94,8 K, respectivamente. Portanto, pode-se concluir destes resultados que os íons magnéticos não têm necessariamente um efeito significativo como “*pair breaking*” no Re-123.

4.1.3 *Hole Filling*

Este modelo propõe que a supercondutividade é suprimida devido a que a valência do Pr tem valores próximos a +4, a diferença de outros membros das terras raras que têm valência +3. Lembremos que, como explicado na seção 3.4.3, todos os elementos das terras raras são trivalentes, mas o Pr é um dos poucos que pode ter valência +4 (ou tomar valores mistos entre +3 e +4 quando forma parte de ligações químicas com outros átomos). Os autores que são a favor deste modelo, supõem que o valor da valência efetiva do Pr, quando está ocupando o lugar da Re no Pr-123 (ou no PrRe-123), estaria perto de +4^[82]. Para isso, eles se baseiam naquelas evidências experimentais e cálculos teóricos que já apresentamos na seção 3.4.3. Então, segundo este modelo, esse excesso de carga preencheria os buracos dos planos de $\text{CuO}^{[18-19,82-83]}$ e que seriam, de acordo com alguns autores, os responsáveis da supercondutividade de alta temperatura. Aqui devemos diferenciar dois pontos de vista para o problema. Alguns dos autores (Gonçalves^[82], por exemplo) simplesmente concluem que o preenchimento dos buracos nos planos de CuO é suficiente para que a supercondutividade seja destruída. Outros (Neumeier^[18]) já fazem uma análise mais

detalhada, encontrando que para explicar o fenômeno se precisa adicionar um efeito conjunto de ambos os fenômenos, *hole filling* e *pair breaking*. Resultados de este último autor são mostrados na Figura 4-7, onde aos resultados experimentais obtidos para a temperatura crítica, são superpostos os modelos teóricos encontrados supondo somente o efeito de *hole filling* e supondo, ainda, uma superposição com o efeito de *pair breaking*. Como pode se observar, a segunda hipótese consegue ajustar muito bem com os dados experimentais (partindo da suposição de que o Pr tem valência +4).

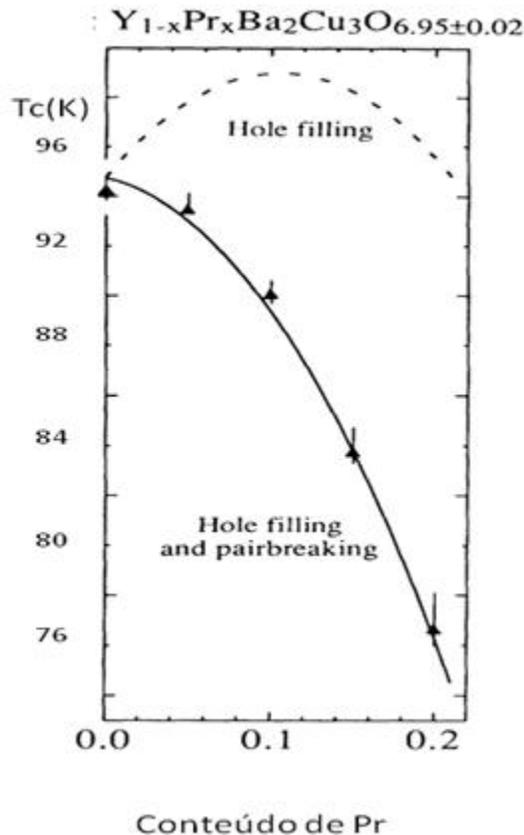


Figura 4-7 – T_C vs. concentração de Pr. A linha pontilhada representa a função que descreve unicamente o efeito de *hole filling* e a linha contínua é a função que considera *hole filling* e *pair breaking* ^[18].

Porém, existem vários trabalhos, tanto teóricos quanto experimentais, que indicam que a valência do Pr é mais próxima de +3 (igual que para as outras terras raras) o que invalidaria este modelo como responsável pela perda de supercondutividade (ver revisão na seção 3.4.3).

4.1.4 Pr-123 supercondutor - Pr nos sítios do Ba

Todas as teorias analisadas na seção anterior estão formuladas na base de colocar a origem da supercondutividade fundamentalmente nos planos cupratos, e surgem para explicar por que o Pr-123 não é supercondutor. Porém, vários trabalhos experimentais mostram indícios claros de que o composto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, quando fabricado sob certas condições, tem um comportamento supercondutor com uma temperatura crítica da ordem de 90 K (ver seção 4.3) ou ainda maior. Neste sentido, o grupo de Blackstead e Dow^[71,72] entre outros, sugere como principal responsável da supressão da supercondutividade, a ocupação pelo Pr de alguns dos sítios do Ba.

Segundo Blackstead, as amostras de Pr-123 obtidas pelos métodos de preparação convencionais apresentam algumas características em comum, como:

- 1) Não são supercondutoras.
- 2) A constante de rede c é significativamente menor que a esperada, baseados nos resultados obtidos para os outros membros da série $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ^[24,71]. Isto está refletindo segundo Blackstead, a presença de defeitos de ocupação pelo Pr nos sítios do Ba, já que o raio do Pr^{+3} é menor que o Ba^{+2} . Mais ainda, Blackstead propõe que a medida da constante de rede c , pode ser usada como medida indireta da ocupação pelo Pr dos sítios do Ba^[64].
- 3) A temperatura de Néel é muito maior que para os outros membros da série.
- 4) Formam uma fase impura (BaCuO_2).
- 5) Aparecem átomos de O, no sítio O(5) (veja Figura 4-8).

raio do Pr^{+3} é menor que o do Ba^{+2} , o parâmetro de rede c do Pr-123 não supercondutor que contém defeitos, é menor que o do Pr-123 supercondutor. Sendo que a distância efetiva entre Pr-Pr é reduzida pela existência dos átomos de Pr nos sítios do Ba, a temperatura de Néel seria aumentada. Então com este argumento, somente as amostras de Pr-123 não supercondutoras poderiam apresentar uma temperatura de Néel mais alta que aquela esperada para os outros membros da família.

A aparição de defeitos (átomos de oxigênio adicionais) nos sítios O(5) tem um papel importante ajudando a compensar as cargas, após a substituição do Pr trivalente nos sítios do Ba.

A migração de íons de Pr aos sítios do Ba, tem sido detectada indiretamente por dois tipos diferentes de experimentos: i) ressonância magnética nuclear (NMR) ^[84] (em $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com x desde 0,0 até 1,0) e ii) espalhamento de nêutrons ^[85] (no Pr-123), ambos em amostras não supercondutoras. Todos estes resultados experimentais encontrados na literatura mostram a presença de certa porcentagem de Pr nos sítios do Ba, mas sempre de uma forma indireta. Dado que os comprimentos de espalhamento tanto do Ba quanto do Pr são muito similares, resulta difícil usar difração de raios-x ou de nêutrons para detectar a presença de um ou de outro átomo num sítio específico. Um trabalho recente neste sentido foi o publicado por Palles *et al.* ^[61] onde estudam amostras da série PrY-123 pela técnica de micro-Raman, encontrando um aumento da ocupação dos sítios do Ba pelo Pr, a medida que x aumenta. Eles também encontraram que neste composto é favorável a formação de sub-fases a nível nanoscópico.

Porém, tem outros trabalhos que afirmam que não existe ocupação do Pr nos sítios do Ba, atribuindo a outras causas a ausência de supercondutividade. Medidas por técnicas de EXAFS foram realizadas pelo grupo de Harris ^[73] em amostras de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ não supercondutoras, e os resultados foram comparados com os cálculos teóricos para o Pr ocupando tanto os sítios do Ba quanto os sítios do Y. Os resultados obtidos indicam que o Pr estaria ocupando somente os sítios do Y (comparado com o Y-123) e portanto não ocupa sítios do Ba. No mesmo sentido o grupo de Booth ^[86] realizou medidas de EXAFS para amostras da série PrY-123, não encontrando evidências de ocupação do Pr nos sítios do Ba. Outro trabalho nesta direção é o publicado por Mohammadzadeh *et al.* ^[87] em amostras de

GdPr-123. Estes autores realizaram estudos de DRX com análise de Rietveld, considerando a ocupação de Pr e do Gd no sítio da terra rara, e a ocupação deles nos sítios correspondentes ao Ba, encontrando que a primeira das hipóteses é a que mais se aproxima aos dados do refinamento. Portanto, todos estes autores concluem que a explicação de Pr nos sítios do Ba como responsável da perda de supercondutividade no composto não seria válida, e que devem se procurar outras explicações com teorias que coloquem o Pr no sítio da Re.

Implicações do Pr no sítio do Ba na origem da supercondutividade - Planos cupratos ou cadeias de CuO?

Segundo Blackstead *et al.*, os resultados obtidos (Pr-123 supercondutor, e evidências de Pr nos sítios do Ba destruindo a supercondutividade) resultam incompatíveis com os modelos existentes baseados em planos cupratos para explicar a supercondutividade de alta temperatura.

Algumas das evidências de que a supercondutividade não é originada nos planos cupratos, segundo o mesmo grupo^[88], são as seguintes:

- íons magnéticos nos sítios das terras raras não destroem a supercondutividade, devido ao fato de estarem longe das cadeias onde, segundo estes autores, a supercondutividade teria origem.

- os mesmos íons nos sítios do Ba destroem a supercondutividade, já que os íons magnéticos estariam suficientemente perto das cadeias para quebrar os *pares de Cooper*, ou seja nestes sítios os íons do Pr se comportam como *pair breakers*^[89].

Mais ainda, estes autores sugerem que a supercondutividade de alta temperatura não se origina nos planos cupratos, mas nos planos de BaO (ou de SrO, dependendo do composto), ou em regiões intersticiais. Um exemplo é dado pelo composto Sr_2YRuO_6 , que é supercondutor abaixo de 45 K^[90] (quando é dopado, por exemplo, com Cu nos sítios do Ru), não tendo planos cupratos.

Por tudo isto é que é tão importante a comprovação definitiva da existência de supercondutividade nos membros da série PrY-123 e do próprio Pr-123.

Outras interpretações:

Outros autores concordam com a presença de íons de Pr nos sítios do Ba, mas realizam uma interpretação diferente da supressão da supercondutividade neste composto. Trabalhos realizados pelo grupo de W. H. Tang *et al.*^[19] concluem que o *pair-breaking* de íons magnéticos de terras raras nos sítios do Ba não seria a causa da supressão de supercondutividade neste composto. O autor estuda experimentalmente o composto $\text{YBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$ onde, pelas suas características, o Nd desempenharia um papel similar ao do Pr. A dependência da temperatura crítica com a dopagem de Nd é analisada, se encontrando que, para uma concentração entre 0,4 e 0,5 de Nd, a temperatura de transição muda de aproximadamente 90 K para valores menores de 10 K (ou até deixa de ser supercondutor). Assim, os resultados reportados por estes autores não são consistentes com a teoria de *pair breaking*, e os efeitos encontrados seriam, segundo eles, consistentes com o modelo chamado de *hole filling*, que já foi discutido neste trabalho. Segundo estes autores, quando o Pr ocupa alguns sítios do Y, a depressão de T_C é atribuída a duas contribuições, *hole filling* e *pair breaking*. Já, quando o Pr ocupa sítios do Ba, o único responsável pela perda de supercondutividade seria o mecanismo de *hole filling*. Segundo estes autores, o Pr nos sítios do Ba afeta de forma indireta modificando a concentração de buracos nos planos de CuO. Ou seja, mesmo considerando que o problema é que o Pr ocupa os sítios do Ba, a interpretação final é contrária àquela de Blackstead *et al.*, já que ela continua colocando o centro da supercondutividade nos planos cupratos.

Outros grupos se mostram contrários a que a ocupação dos sítios do Ba por Pr seja a principal causa responsável pela perda de supercondutividade neste composto (por exemplo o grupo de Xu^[91]).

4.2 Resumo dos modelos

Nesta revisão pode se observar que não existe um consenso a respeito do modelo aplicável e das causas para a perda das propriedades supercondutoras nestes compostos. Para todos os modelos existem publicações com evidências que os apóiam e outras que os descartam como responsáveis pelo comportamento observado. Na próxima seção adicionamos alguns resultados prévios da literatura que reportam supercondutividade em amostras de Pr-123. Na Figura 4-9 esquematizamos os diferentes modelos para explicar o Pr-123 supercondutor ou não supercondutor.

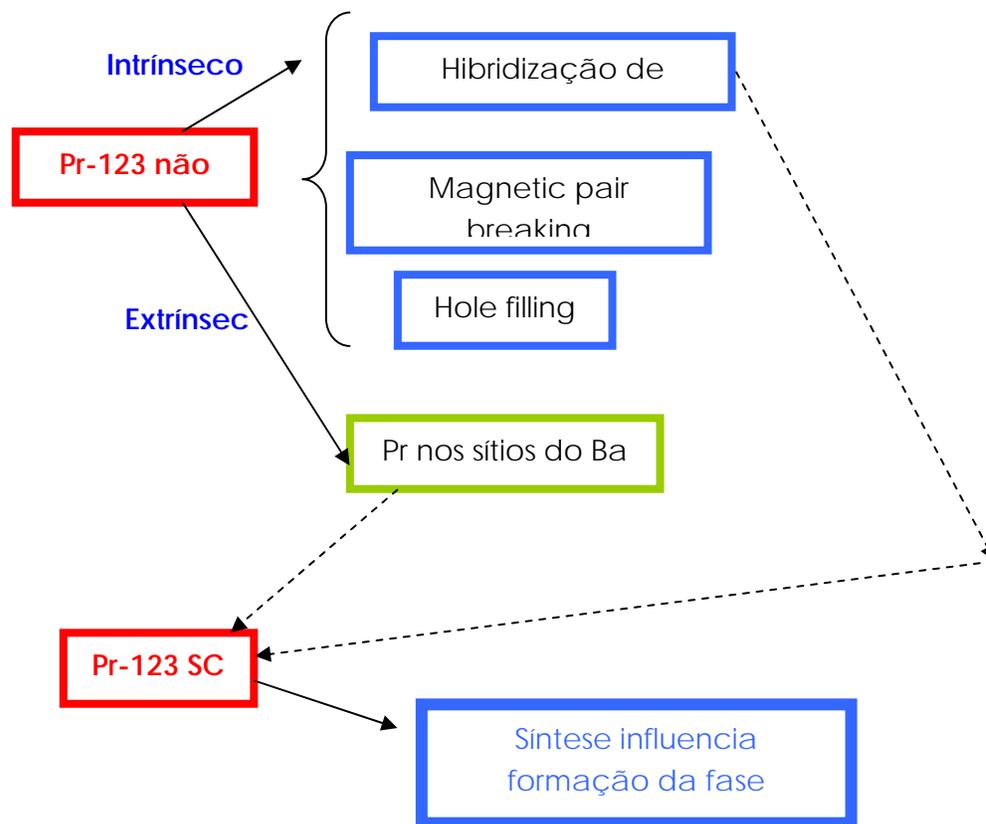


Figura 4-9 - Esquema dos modelos encontrados na literatura para explicar o comportamento do Pr-

4.3 Revisão de Resultados Experimentais – Evidência de supercondutividade em Pr-123

Na literatura se encontram poucos relatos de supercondutividade em amostras policristalinas, monocristais e filmes finos de Pr-123. É importante destacar que esses trabalhos foram realizados por um número relativamente pequeno de grupos de pesquisa, e os resultados não tinham se mostrado muito reproduzíveis. Por isso é de fundamental importância a realização de um estudo sistemático sobre a existência de supercondutividade numa família do tipo $\text{Re}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, e verificar a influência da presença do Pr nessa propriedade. Os poucos resultados disponíveis se referem a amostras para algumas composições com $\text{Re} = \text{Y}, \text{Yb}$, e nessas famílias as informações se focalizam em amostras de Pr-123 puro. Surpreendentemente, não se encontraram informações para outros membros com altas frações de Pr, que seriam aquelas que, justamente, dariam informações importantes sobre a evolução da supercondutividade em função do teor de Pr. Em particular, para o $(\text{Y},\text{Yb})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, todos os trabalhos encontrados reportam a supressão da supercondutividade a partir de um certo valor da concentração de Pr, ao redor de $x=0,5$.

4.3.1 Em filmes finos

Os primeiros indícios de supercondutividade no $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ foram encontrados em filmes finos. Alguns exemplos são os trabalhos de Blackstead *et al.* ^{[21],[22]} e de Araújo-Moreira *et al.* ^[20]. Na Figura 4-10 se mostra uma curva da mudança da resistência em função da temperatura, obtida para filmes de Pr-123 fabricados mediante a técnica de PLD (deposição por laser pulsado) ^[22] onde se observa uma diminuição da resistência que começa aos 92 K, sendo associada pelos autores a uma transição supercondutora de aproximadamente 7 % da amostra. Já na Figura 4-11 se mostram os resultados obtido pelo

grupo do Araújo-Moreira onde a transição supercondutora para um filme de Pr-123 encontra-se no entorno de 111 K.

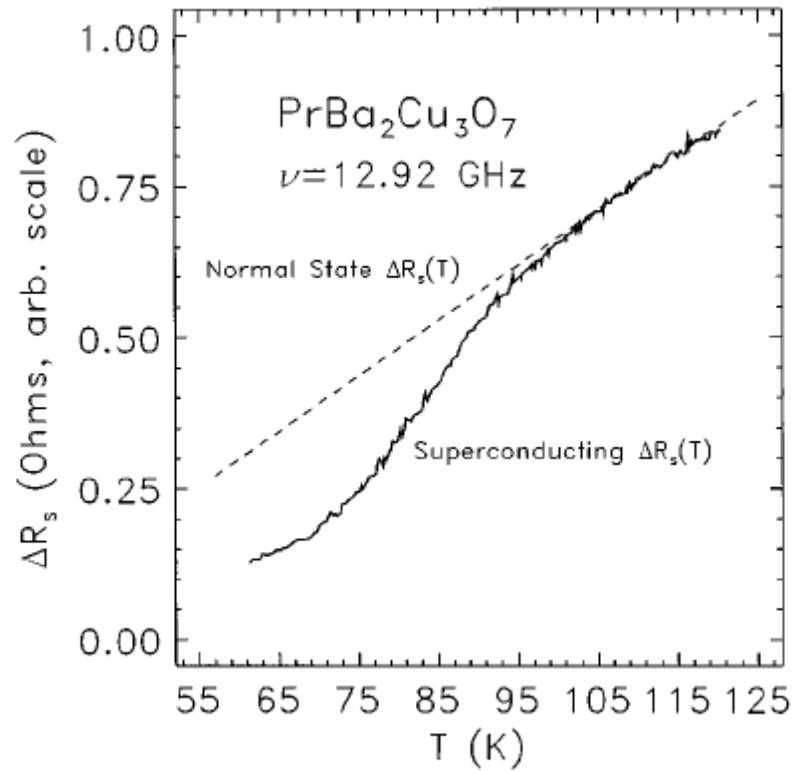


Figura 4-10 – Mudança da resistividade superficial vs. temperatura para um filme de Pr-123, associada à supercondutividade de um 7 % da amostra em 92 K^[22].

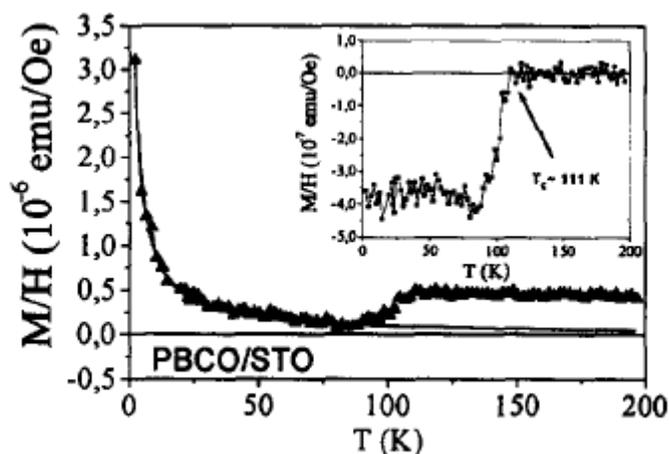


Figura 4-11 – Suscetibilidade DC vs. temperatura, para filme de Pr-123 ($H_{DC}=500$ Oe) mostrando a transição supercondutora em 111 K^[20].

4.3.2 Em monocristais

Zou *et al.*^[24,92-93] encontraram supercondutividade em amostras monocristalinas, e comparou as propriedades dessas amostras fabricadas por diferentes métodos: (a) TSFZ - *travelling-solvent floating-zone* e (b) pelo método convencional, ou *flux method*. Também são comparados os comprimentos do parâmetro cristalográfico c , para diferentes compostos da série (com terras raras de diferentes raios atômicos), encontrando-se que o composto com Pr, que não é supercondutor, apresenta um valor de c menor daquele esperado.

Luszczek *et al.*^[94] analisaram amostras monocristalinas crescidas em cadinhos de Al_2O_3 e ZrO_2 , encontrando que no primeiro caso, e sob tratamentos térmicos controlados em atmosfera de Argônio as amostras apresentaram supercondutividade. O autor relaciona esse fato com o desaparecimento de defeitos do Pr no sítio do Ba, após o tratamento térmico em atmosfera controlada.

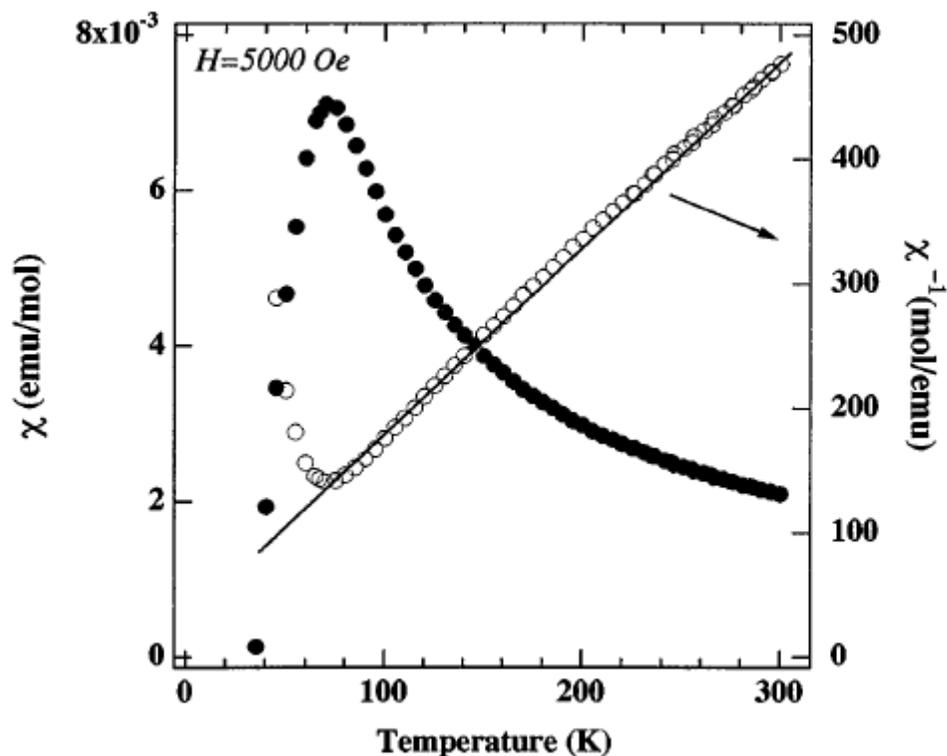


Figura 4-12 – Suscetibilidade magnética vs. temperatura, para monocristal de Pr-123 ^[93].

4.3.3 Em policristais

As amostras policristalinas de óxidos supercondutores são, em sua grande maioria, preparadas através do método de reação de estado sólido, a partir da reação de óxidos tais como Y_2O_3 , Pr_6O_{11} , BaO e CuO . Além disso, a síntese é geralmente realizada sob atmosfera de oxigênio. A fase dominante resulta ser de perovskita com simetria ortorrômbica $Pmmm$. Em algumas amostras são observadas fases secundárias de $BaCuO_2$, $PrBaO_3$ e Pr_6O_{11} , o que poderia estar indicando que uma pequena fração dos sítios do Ba estariam ocupados por átomos de Pr. Além disso, nas condições convencionais de preparação de cerâmicas policristalinas, a formação da fase 123 compete com a formação da perovskita $MBaO_3$ ($M=Pr, Tb$ e Ce). Por tudo isso, existem dificuldades experimentais para conseguir amostras de Pr-123 sem presença de fases secundárias.

Encontram-se na literatura poucos trabalhos em amostras policristalinas preparadas

através do método de Pechini (por exemplo.^[23,25,95]). Mediante este método e sob condições de atmosfera controlada, pode se evitar a formação de fases secundárias obtendo-se ainda amostras de maior homogeneidade.

Encontramos na literatura poucos resultados de supercondutividade em amostras policristalinas de Pr-123. Os primeiros destes resultados foram publicados pelo grupo de F. M. Araujo-Moreira^[20,23,25] em amostras preparadas pelo método de Pechini (*sol-gel*). Alguns dos resultados obtidos por este grupo são mostrados em seguida. Na Figura 4-13 se mostram medidas da magnetização em função da temperatura ($M(T)$) realizadas em condições de *zero field cooling* (ZFC) onde se pode observar uma transição supercondutora a uma temperatura de 90 K, para um campo externo de 100 Oe. As curvas de magnetização em função do campo externo (Figura 4-14) mostram um comportamento diamagnético até campos magnéticos de aproximadamente 870 Oe, a uma temperatura de 30 K. Nas duas curvas foi subtraído o *background* paramagnético, considerando que a temperaturas suficientemente altas (> 200 K) o material perde a supercondutividade, prevalecendo o comportamento paramagnético do tipo Curie - Weiss.

Em todos estes resultados, as condições de síntese aparecem como responsáveis pela formação da fase supercondutora.

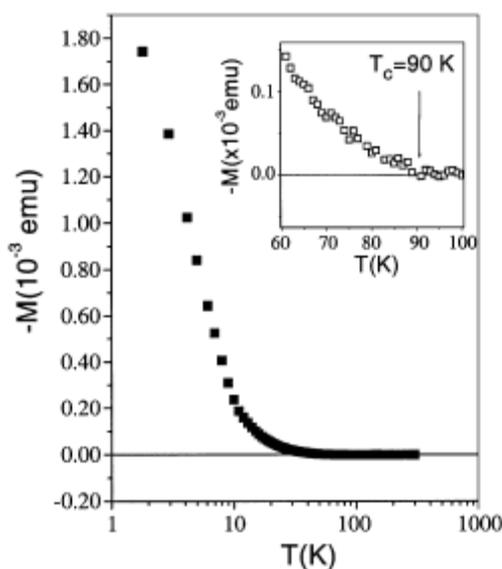


Figura 4-13 – Magnetização vs. temperatura, para policristal de Pr-123^[23].

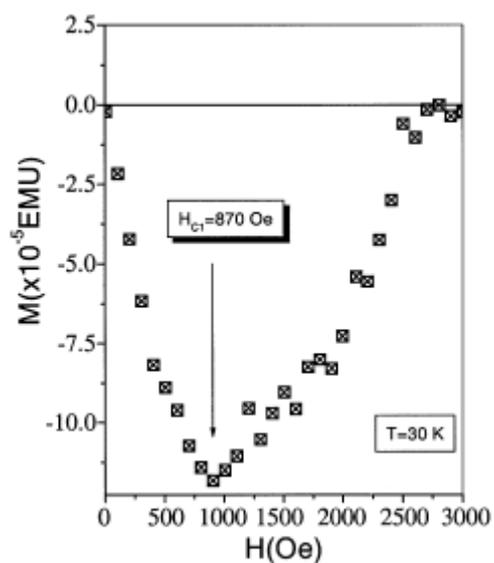


Figura 4-14 – Curva da magnetização vs. campo magnético aplicado, para polícrystal de Pr-123 ^[23].

A partir dos resultados obtidos, estes autores concluem que a fração supercondutora é de aproximadamente 7 % do volume da amostra. Também foram realizadas medidas de calor específico (c) em função da temperatura (T). É mostrado na Figura 4-15 um gráfico de c/T em função da temperatura, onde se pode observar que o comportamento é consistente com o esperado para uma transição supercondutora, mesmo não sendo completamente horizontal em T_C (o que é devido ao baixo valor da fração supercondutora).

Os autores comparam o valor de $\Delta c = c(T_C - \Delta T) - c(T_C + \Delta T)$, para a amostra de Pr-123 estudada, com o valor para uma amostra de Y-123 supercondutora, obtendo como resultado uma fração supercondutora de 7%, como já tinha sido determinada mediante outros métodos.

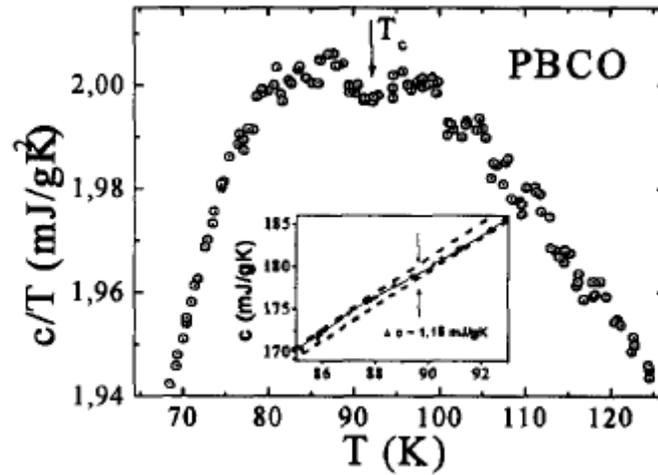


Figura 4-15 – Curva do calor específico vs. temperatura para policristal de Pr-123^[23].

Na Tabela 4-2 resumimos os resultados prévios de supercondutividade no Pr-123.

Amostras	Grupo	T_c	Observações
Monocristais	Zou	~90 K	Após tratamento térmico (muda valor do parâmetro c)
	Luszeck	~90 K	Após tratamento térmico (desaparecem defeitos)
Filmes	Blackstead	90 K	
	Araújo-Moreira	111 K	
Policristais	Araújo-Moreira	90 K	Preparados pelo método Sol Gel + atmosfera de argônio

Tabela 4-2 - Resumo dos principais resultados de supercondutividade em amostras de Pr-123 obtidas por diferentes grupos.

Capítulo 5 Técnicas experimentais

5.1 Revisão das técnicas de preparação de óxidos supercondutores - Técnica de *sol-gel*

Para a preparação de amostras cerâmicas supercondutoras o método mais antigo e o mais comum encontrado na literatura é o chamado método de reação no estado sólido. Neste processo, os compostos de partida (óxidos, carbonatos ou nitratos) dos cátions constituintes são misturados mecanicamente, e posteriormente levados a uma temperatura elevada para obter o composto final. Este método apresenta vários problemas, como serem não homogêneas (multi - fases) e com tamanho de partícula não uniforme sendo necessárias várias etapas intermediárias de moagem e calcinações, e tempos prolongados de calcinação a altas temperaturas, mas devido a sua relativa facilidade é um método amplamente usado na preparação de óxidos supercondutores^[96].

Porém, existe uma série variada de métodos químicos que permitem obter óxidos cerâmicos com grandes vantagens frente à técnica convencional. Um desses métodos, que tem se mostrado muito eficiente na preparação de amostras supercondutoras, é o dos precursores poliméricos, ou método de Pechini^[97], derivado dos métodos conhecidos como de *sol-gel*^[98]. Este método permite obter um pó muito mais fino e homogêneo do que aquele obtido mediante as técnicas tradicionais, mas requer de várias etapas que devem ser cuidadosamente realizadas.

Processos de Sol-Gel

O *sol* pode ser definido como uma suspensão de partículas pequenas dispersa numa fase líquida. A definição mais estrita de um processo *sol-gel* deve incluir a passagem de um *sol* a um *gel*, que é caracterizado por uma estrutura infinita de rede tridimensional

distribuída uniformemente numa fase líquida. Ampliando essa definição de *sol-gel*, podem se considerar dentro desta categoria uma grande variedade de processos para a preparação de materiais inorgânicos que partem de soluções. Seguimos a classificação realizada por Kakihana^[99], onde todo processo químico que tem como resultado um material sólido ou um líquido altamente viscoso, sem precipitação, é chamado de *sol-gel*.

Uma das principais características destes métodos é a preparação de uma solução precursora homogênea, onde é obtido um *gel* semi-rígido com homogeneidade em escala atômica. Pode se considerar três tipos diferentes de tecnologias *sol-gel*: a) *sol-gel* coloidal, b) *geles* poliméricos inorgânicos derivados de compostos órgão - metálicos, e c) rotas que envolvem a formação de uma rede polimérica orgânica. Centraremos-nos neste último método, já que uma das suas variações é a que temos usado para a preparação das amostras utilizadas neste trabalho.

Uma destas variações é conhecida como rota de polimerização *in situ*, onde a rede polimérica é formada pela polimerização de monômeros orgânicos. Este processo é realizado em presença de íons metálicos onde se espera que estes íons estejam distribuídos homogeneamente na rede polimérica orgânica.

Um exemplo é dado pelo método de Pechini^[97], que envolve basicamente duas etapas, que são esquematizadas na Figura 5-1.

1) quelação entre os íons metálicos e um ácido hidrocarboxílico (ácido cítrico AC por exemplo) formando um citrato metálico

2) poliesterificação entre o quelato metálico e um polihidroxiálcool (etilenoglicol EG por exemplo) a temperaturas moderadas (~100°). Supondo uma poliesterificação simples entre o AC e o EG, cálculos teóricos dão como relação^a para a reação AC/EG=40/60 (raio molar)^[99].

^a Podem se encontrar na literatura outras relações usadas também com resultados favoráveis.

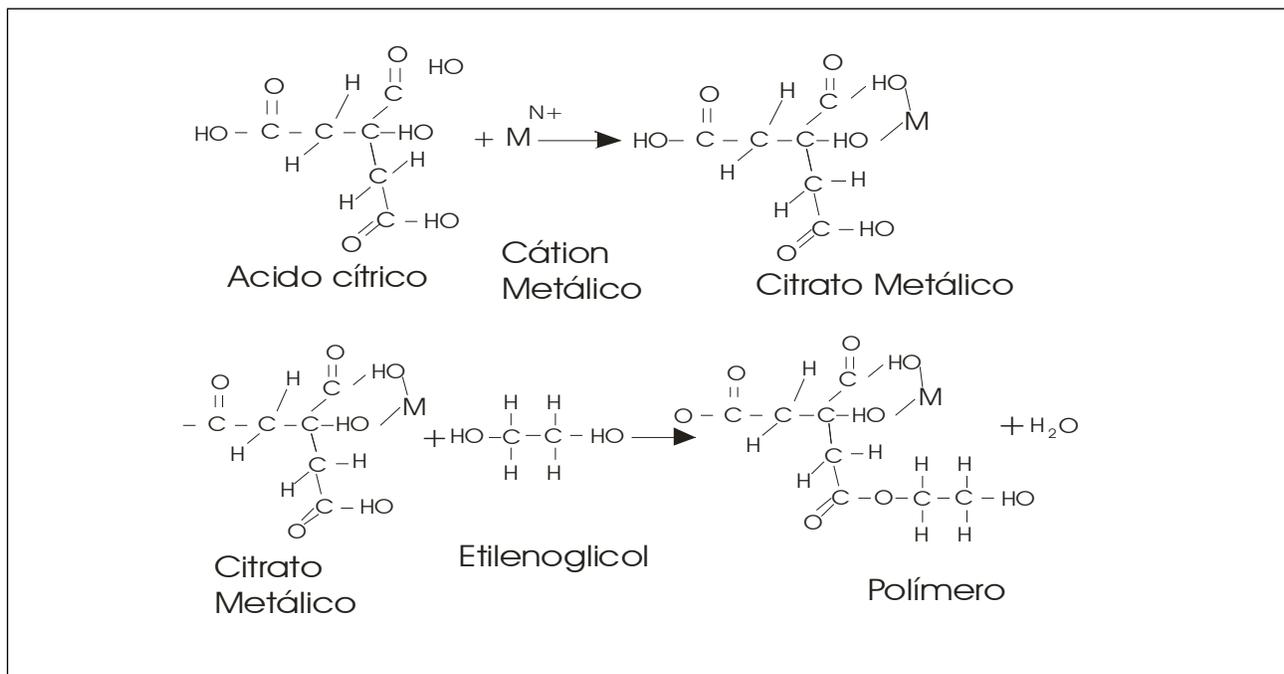


Figura 5-1 – Esquema da reação envolvida no método de Pechini.

Esta reação tem como resultado final a formação de uma cadeia polimérica. A idéia fundamental do método de Pechini consiste em obter uma resina polimérica formada por moléculas poliméricas nas quais os cátions estejam uniformemente distribuídos. Então é de fundamental importância ter um precursor polimérico com a estequiometria dos metais exatamente igual à dos multicomponentes dos óxidos finais.

A resina obtida é levada a altas temperaturas ($> 300^\circ$) para a quebra do polímero, e após isso é obtido um pó extremamente fino e homogêneo, com a estequiometria desejada. É importante ressaltar que esse pó contém ainda materiais orgânicos que serão eliminados após tratamento térmico em atmosfera controlada, durante o processo de calcinação. Um esquema do método dos precursores poliméricos é mostrado na Figura 5-2.

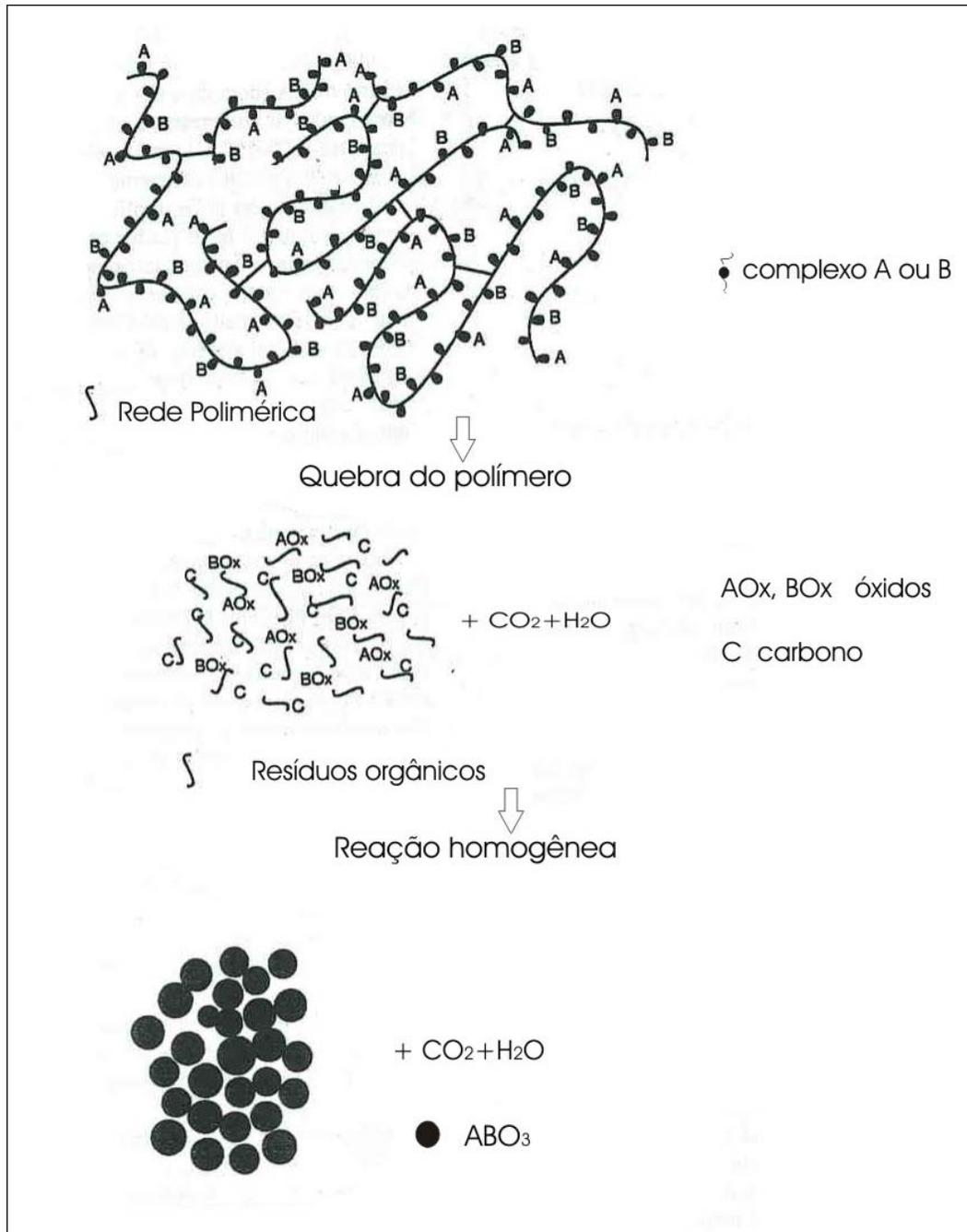


Figura 5-2 – Esquema das reações envolvidas no método dos precursores poliméricos, mostrando a obtenção do pó homogêneo a partir da rede polimérica.

5.2 Difração de raio-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 Cu- K_{α} (1,5406 angstroms) e filtro monocromático.

5.3 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 pré-escolhidas, foi utilizado um EDX (espectroscopia de energia dispersiva por raios-x) que permite detectar até +/- 0,01% em peso os elementos que estão presentes em determinada região da amostra.

5.4 Medidas de susceptibilidade magnética AC

5.4.1 Descrição da técnica

Uma das técnicas para medir a susceptibilidade AC é conhecida como técnica de *screening* que consiste em excitar a amostra mediante um campo magnético alternado (AC), e usar um sistema de bobinas para detectar a resposta magnética da mesma (mútua indutância). Esta técnica permite obter informação das componentes imaginária e real da susceptibilidade magnética complexa. Na próxima secção explicaremos detalhadamente a montagem experimental utilizada para realizar estas medidas.

Se aplicarmos um campo excitador AC (h_{AC}) da forma:

$$h_{AC} = h_0 \cos(\omega t) \quad (19)$$

A magnetização induzida na amostra será, considerando resposta linear:

$$M = M_0 \cos(\omega t - \phi) = M_0 \cos(\omega t) \cos(\phi) + M_0 \sin(\omega t) \sin(\phi) \quad (20)$$

Então definindo $\chi' = \frac{M_0}{h_0} \cos(\phi)$, $\chi'' = \frac{M_0}{h_0} \sin(\phi)$

$$M = h_0 \chi' \cos(\omega t) + h_0 \chi'' \sin(\omega t) \quad (21)$$

Sendo então a suscetibilidade complexa da forma: $\chi = \chi' + i\chi''$

Num supercondutor, a parte real da suscetibilidade está relacionada com as correntes de blindagem, enquanto que a componente imaginária fornece informação sobre processos dissipativos no material, que em supercondutores são associados, principalmente, à dinâmica de vórtices.

5.4.2 Montagem experimental

Para as medidas de suscetibilidade magnética AC em função da temperatura se utilizou um suscetômetro construído por nosso grupo, que utiliza a técnica descrita na secção anterior. Este dispositivo consiste basicamente de uma bobina que gera um campo magnético harmônico AC (bobina primária) excitando magneticamente a amostra. Este campo magnético é gerado mediante a aplicação de uma corrente AC na bobina primária, usando uma fonte de corrente constante e um amplificador do tipo *lock-in*. A resposta magnética da amostra é medida através da excitação gerada numa bobina receptora (conjunto de bobinas secundárias) usando o mesmo amplificador *lock-in*. Desta forma é possível separar a componente resistiva e indutiva da resposta da amostra, e que estão

diretamente relacionadas à mútua-indutância do sistema. Esse procedimento permite ter informação indireta das componentes imaginária e real da susceptibilidade magnética AC da amostra^[100,101]. Um esquema do circuito usado para estas medidas é mostrado na Figura 5-3.

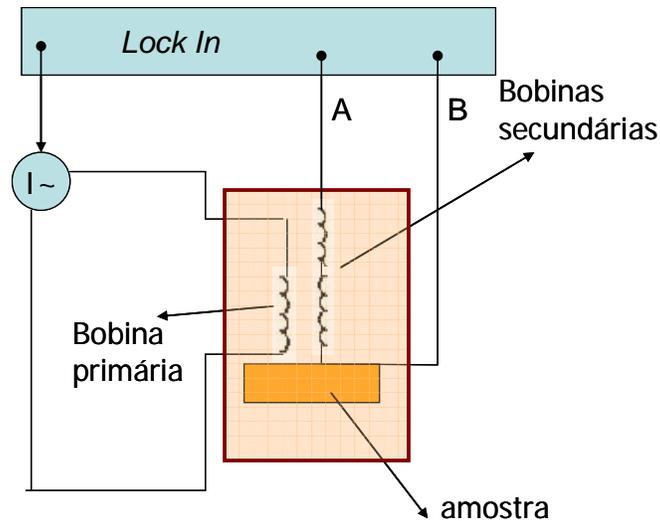


Figura 5-3 – Esquema do suscetômetro usado para medidas da susceptibilidade magnética AC

O sistema de bobinas é formado por duas bobinas coaxiais, uma bobina primária externa, e a bobina secundária interna. A bobina secundária está formada a sua vez por dois enrolamentos em série como se mostra na Figura 5-4. Estes se encontram em oposição de fase e tem o mesmo número de voltas. Desta forma a tensão induzida pelo campo aplicado num dos enrolamentos secundários deveria ser igual e oposta à induzida na outra bobina secundária, sendo a tensão total cancelada. Assim, o sistema é calibrado de forma tal que se não se coloca nenhuma amostra no sistema, a sinal no secundário deve ser zero. Devido à impossibilidade prática de se construir as duas bobinas secundárias de forma idêntica, essa tensão de saída sem amostra nunca é zero, embora possa ser uma voltagem realmente pequena. Nesse caso, para zerar essa voltagem é necessário utilizar um recurso externo onde essa diferença seja compensada ao realizar a medida. Uma forma de se atingir essa voltagem zero é mediante a função *offset* do *lock-in*. O número de voltas do enrolamento

primário determina a intensidade do campo magnético aplicado na amostra, e o das bobinas secundárias estará determinando a sensibilidade do sistema para determinar as mudanças no fluxo magnético através da amostra, e por tanto na suscetibilidade.

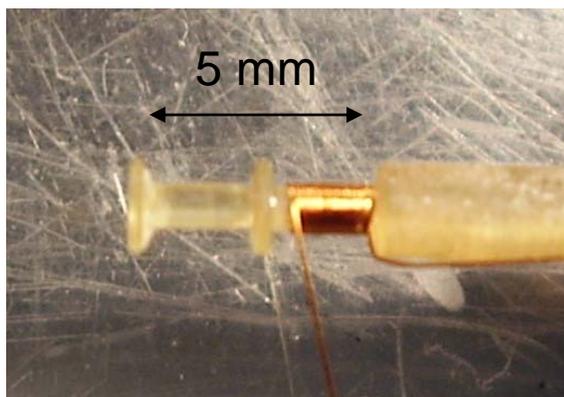


Figura 5-4 – Bobinas secundárias usadas no suscetômetro

O sistema de bobinas está fixado dentro de um suporte de resina epóxi. Utilizou-se um criostato de ciclo fechado Janis, com um controlador de temperatura (LakeShore modelo 301) que permite realizar medidas num intervalo entre 10 K e temperatura ambiente. Se utilizou um porta-amostra de cobre e um suporte de safira, sobre o qual é colocada a amostra. O suporte com as bobinas é colocado sobre a amostra fixado com parafusos, como se mostra no esquema da Figura 5-5 e na foto da Figura 5-6. Na Figura 5-7 se mostra a montagem do sistema no dedo frio do criostato.

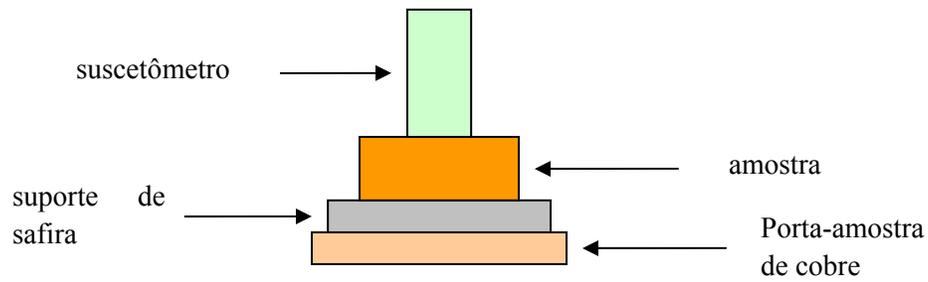


Figura 5-5 – Esquema da montagem da amostra no criostato

O sistema está completamente automatizado, tanto no controle de temperatura e de campo aplicado AC quanto de aquisição de dados. Todos os programas foram desenvolvidos pelo estudante de doutorado de nosso grupo, Vitor G. Rivera no ambiente LABVIEW 6.01.



Figura 5-6 – Foto do porta-amostras usado nas medidas de susceptibilidade AC



Figura 5-7 – Foto do porta-amostras colocado no dedo frio do criostato

5.5 Medidas de suscetibilidade magnética DC

As medidas de suscetibilidade magnética DC foram realizadas usando um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Este equipamento (MPMS-5T da Quantum Design) está desenhado para realizar medidas de suscetibilidade magnética AC y magnetização DC. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Baixas Temperaturas do IFGW/UNICAMP.

O funcionamento do SQUID é baseado no efeito de tunelamento Josephson, um efeito quântico que se dá quando se consideram junções formadas por duas camadas de materiais supercondutores separadas por uma camada de um material normal ou isolante. Os magnetômetros SQUID são formados por uma combinação de uma ou mais junções Josephson, as que conseguem detectar campos magnéticos muito pequenos, os que podem atingir valores de até um quantum de fluxo magnético ($\Phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$ weber).

Com estes sensores é possível medir momentos magnéticos sob diferentes condições experimentais (temperatura, frequência do campo aplicado, etc.) e determinar a

magnetização M e a suscetibilidade magnética χ_{DC} em função deles. Este dispositivo consegue detectar variações no campo magnético da ordem de 10^{-15} T.

5.6 Medidas de transporte

Neste trabalho realizamos medidas da resistividade em função da temperatura e da dependência da voltagem com a corrente elétrica aplicada, para uma temperatura constante.

Para realizar a caracterização elétrica das amostras utilizamos o método das quatro pontas^[102]. Este método consiste em colocar quatro pontos de contacto sobre a amostra, dois dos quais transportam uma corrente conhecida, medindo a tensão gerada nos outros dois terminais como se observa na Figura 5-8. Este método pode ser usado para realizar medidas de resistividade DC ou AC, usando uma corrente contínua ou alternada, respectivamente. Ao medir magnitudes de tensão e corrente pequenas é muito importante minimizar a resistência dos contatos com a amostra e o efeito resistivo dos fios. Isto é um elemento especialmente importante ao medir resistências de materiais supercondutores.

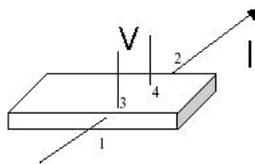


Figura 5-8 – Esquema da colocação em linha dos quatro terminais para medidas de resistividade elétrica.

Na Figura 5-9 se mostra um esquema do circuito resultante desta configuração. A corrente é forçada a passar pela resistência R_s a ser medida, enquanto que a tensão V_M é medida em dois pontos diferentes. A tensão medida no voltímetro corresponderá à tensão na resistência R_s , sendo em geral desprezível a corrente passando no voltímetro. Desta forma é obtido o valor da resistência entre os terminais da amostra, que é relacionada com a

resistividade da forma:

$$R_S(T) = \rho(T) \cdot F_G \quad (22)$$

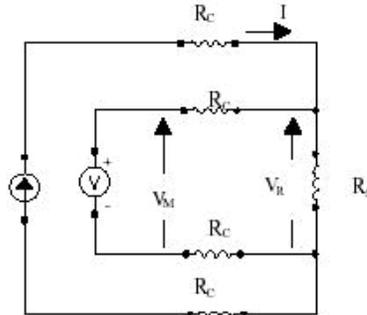


Figura 5-9 – Esquema do circuito equivalente nas medidas de resistividade pelo método das quatro terminais.

onde F_G é um fator geométrico que depende das dimensões da amostra e dos pontos de colocação dos eletrodos, mas independe da temperatura. Em geral, a efeitos de determinar a temperatura e as características da transição supercondutora, o valor de $R_S(T)$ fornece a informação necessária.

Dependendo da forma e do tamanho da amostra podem ser utilizadas diferentes configurações para a colocação dos pontos de contato. Uma forma simples de colocar os contatos (quando a amostra o permite), é colocando os fios em forma alinhada. Porém, isso não é sempre possível, sendo mais apropriado colocar os terminais enfrentados dois a dois, formando um quadrado.

Como já foi mencionado, um fator fundamental para medir resistência neste tipo de amostras é minimizar o quanto seja possível o valor das resistências de contacto. Para isso existem diferentes opções para realizar a fixação dos fios de contato na amostra, sendo um dos métodos mais comuns através do uso de tinta prata. Dependendo das características da amostra pode ser necessário realizar os contactos por evaporação de metais (*sputtering*). Para realizar estas medidas usamos uma fonte de corrente DC e as respectivas voltagens foram medidas com um nanovoltímetro (Keithley modelo 2182).

5.7 Medidas de XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x)

A técnica de espectroscopia foto eletrônica de raios-x (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*) permite obter informação sobre a composição atômica da superfície, identificar elementos, estado químico e número de coordenação dos átomos próximos à superfície. Esta técnica se baseia em ionizar os átomos da superfície incidindo fótons de baixa energia (raios-x), e detectando a energia dos elétrons emitidos (chamados de fotoelétrons). Ou seja, o processo de XPS consiste em irradiar a superfície da amostra com fótons de raios-x (de energia $h\nu$), para posteriormente esta energia ser absorvida pelo átomo dando origem a um estado excitado, que é relaxado mediante a emissão de um fotoelétron proveniente das camadas internas do átomo^[103]. A energia cinética desse fotoelétron pode ser expressa mediante a relação de Einstein do efeito fotoelétrico:

$$E = h\nu - E_L \quad (23)$$

onde E_L é a energia de ligação do fotoelétron.

Então, medindo a energia dos fotoelétrons, e conhecendo a frequência dos fótons incidentes, é possível determinar a energia de ligação, que permitirá identificar o átomo, e obter informação do estado químico.

Uma aplicação importante desta técnica é identificar mudanças no estado químico da superfície, quando dois ou mais átomos são combinados formando um composto. Esta combinação dos átomos modifica as energias de ligação, o que influencia na posição dos picos no espectro. Neste trabalho estudaremos a posição dos picos correspondentes aos diferentes elementos quando muda a relação Pr/Y nas amostras, para tentar encontrar uma relação com a existência ou não de supercondutividade.

Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Superfícies, Interfaces e Filmes Finos do Departamento de Materiais da UFSCar.

Capítulo 6 - Amostras estudadas

6.1 Rota seguida para a preparação das amostras

Todas as amostras foram preparadas pelo mesmo método químico, variando as condições de calcinação e de sinterização. Para a preparação do pó precursor usamos o método dos precursores poliméricos. Em particular, se utilizou uma variação do método de Pechini que foi detalhado no Capítulo 5. Este método tem se mostrado muito satisfatório na preparação de amostras supercondutoras de Pr-123^[15,20]. Os passos seguidos para a preparação das amostras são detalhados nas próximas secções.

6.1.1 Pó precursor

Detalhamos a continuação as etapas seguidas para a obtenção do pó precursor:

1 - A primeira etapa consiste na preparação das soluções precursoras, realizada a partir de óxidos de alta pureza, Pr_6O_{11} , CuO e Y_2O_3 , e carbonato de bário BaCO_3 , nas estequiometrias desejadas, que são dissolvidos numa solução aquosa de ácido nítrico (Figura 6-1). Para isso utilizamos 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



Figura 6-1 – Reagentes utilizados para a preparação do pó precursor ($\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{Y}_2\text{O}_3$, BaCO_3 , CuO), diluídos em ácido nítrico

2 - Os precursores são misturados, e posteriormente é adicionado o ácido cítrico lentamente, e após este o etilenoglicol nas proporções 60/40 em massa. Durante a mistura dos precursores pode acontecer uma precipitação de algum destes. Para evitar a formação de precipitados é muito importante o controle do pH, que é elevado mediante adição de hidróxido de amônia. Esta etapa é realizada num agitador magnético, mantendo uma temperatura inferior a 60°C (Figura 6-2).

3 - A mistura é mantida numa temperatura de 80°C para a evaporação da água, até a formação de um *gel*.



Figura 6-2 – Fotos das etapas 2 e 3 mostrando a mudança na cor da solução quando o pH é aumentado. Na última foto já se observa uma importante evaporação da água, para a posterior formação do *gel*.

4 – Finalmente o *gel* é colocado num forno a uma temperatura entre 380 ° e 400 ° por 4 horas. Isto dá origem a um pó com estequiometria homogênea (Figura 6-3). Este material ainda não formou a fase desejada, para o qual deverá ser levado ao forno com atmosfera controlada para o processo de calcinação.



Figura 6-3 – Foto do pó obtido após a queima do polímero.

Na Figura 6-4 se mostra um esquema da rota seguida para a preparação do pó precursor, que será posteriormente calcinado para a obtenção da fase desejada.

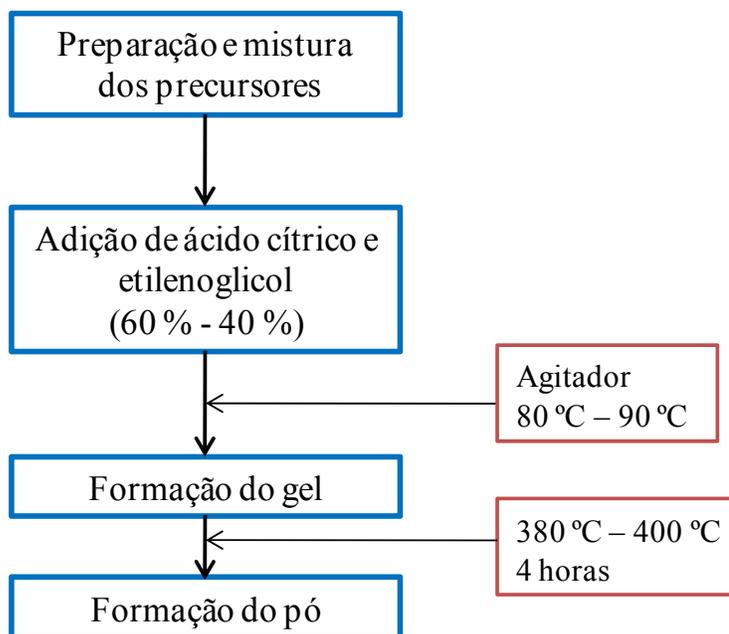


Figura 6-4 - Diagrama das etapas para a preparação do pó precursor

6.1.2 Rota para a preparação das amostras a partir do pó precursor

1 – Moagem do pó precursor num moinho de bolas (*Atritor*) utilizando álcool isopropanol como aditivo de moagem e bolinhas de zircônia, para garantir a formação de um pó extremamente fino e homogêneo.

2 – Calcinação do pó resultante do passo anterior para eliminação de materiais orgânicos presentes no material e para a formação da fase. A calcinação se realizou em atmosfera de argônio e de oxigênio, a uma temperatura de 900° durante 20 horas.

3 - Prensagem uniaxial em forma de pastilhas cilíndricas e prensagem isostática. Para a prensagem utilizou-se um molde cilíndrico de 4 mm de diâmetro, e a altura das amostras é de aproximadamente 3 mm.

4 – Sinterização em atmosfera de oxigênio ou de argônio, a uma temperatura de 920 ° durante 20 horas.

5 – Oxigenação das amostras por períodos entre 4-5 dias, a uma temperatura de 450°C. A etapa de oxigenação é fundamental para conseguir que a fase formada alcance a estequiometria de oxigênio adequada, para que a amostra seja supercondutora e com uma alta temperatura de transição.

Na Figura 6-5 se mostra um diagrama da rota completa seguida para a obtenção das amostras.

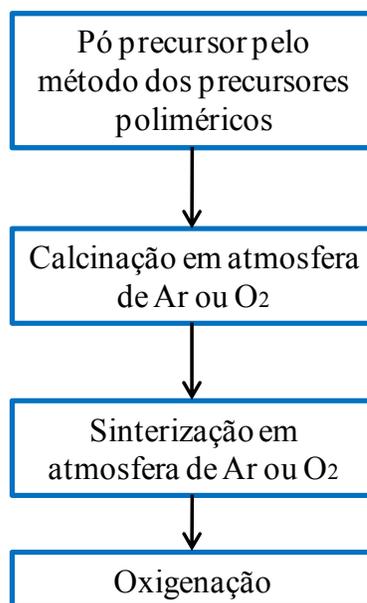


Figura 6-5 – Diagrama das etapas para a preparação das amostras a partir do pó precursor

6.2 As amostras

Foram preparadas amostras da série $Y_{1-x}Pr_xBa_2CuO_{7-d}$ (com $x = 0.1, 0.2, \dots, 0.9, 1.0$ e as amostras foram nomeadas Pr01, Pr02... respectivamente) para realizar primeiramente um estudo sistemático das melhores condições de síntese para os diferentes membros da série.

Os resultados mostraram (ver capítulo 7) que as condições ótimas de preparação são fortemente dependentes da concentração de Pr presente na amostra. Numa primeira etapa se estudou a influência das condições de calcinação partindo sempre de um mesmo pó obtido mediante o método de Pechini. Depois foram comparados os resultados para as mostras já

sinterizadas sob atmosfera de oxigênio ou argônio, e a sua influência nos valores dos parâmetros de rede e na temperatura de transição supercondutora (T_C).

Todas as amostras foram preparadas seguindo a mesma rota em relação à pressão, taxa de aquecimento e de resfriamento e temperatura dos patamares. O único parâmetro que muda é a atmosfera utilizada na calcinação e/ou na sinterização. Após sinterizadas, todas as amostras se oxigenaram por um período igual de tempo, de cinco dias. Os resultados dos parâmetros estruturais obtidos em amostras sintetizadas em atmosfera de argônio foram comparados aos encontrados na literatura para as amostras preparadas pelo método convencional (ou seja, sintetizando sob atmosfera de oxigênio).

Baseados nos resultados obtidos após as calcinações em diferentes atmosferas escolheram-se as amostras que tinham formado melhor a fase, para continuar com o processo e passar à etapa de sinterização. Como o nosso principal interesse é estudar se é o método de preparação que influencia nas propriedades supercondutoras, e o processo de síntese em oxigênio já está bastante estudado na literatura, para a maioria das concentrações nos centramos nas amostras preparadas sob atmosfera de argônio, mesmo quando a fase formada na calcinação em oxigênio fosse satisfatória. Novamente, nesta etapa se estudou a influência da atmosfera usada durante a sinterização no resultado final, observando-se tanto a formação da fase como as propriedades da amostra. Na Tabela 6-1 se tem a relação das amostras preparadas junto com a denominação que será usada para cada uma durante este trabalho.

Amostra	Calcinação	Sinterização
Pr01-M1	O ₂	O ₂
Pr01-M2	Ar	Ar
Pr02-M1	O ₂	O ₂
Pr02-M2	O ₂	Ar
Pr02-M3	Ar	Ar
Pr02-M4	Ar	O ₂
Pr03-M1	O ₂	O ₂
Pr03-M2	Ar	Ar
Pr04-M1	Ar	Ar
Pr05-M1	Ar	Ar
Pr06-M1	Ar	Ar
Pr08-M1	Ar	Ar
Pr09-M1	Ar	Ar
Pr1-M1	Ar	Ar

Tabela 6-1 - Relação das amostras preparadas

Capítulo 7 Resultados e Discussão

Dado que os resultados variam significativamente com a concentração de Pr nas amostras, dividiremos em cada secção os resultados segundo a fração de Pr. Nos referiremos a amostras com baixo conteúdo de Pr à aquelas com frações de Pr menores a 0,5 e com conteúdo alto de Pr à aquelas amostras com frações maiores ou iguais a 0,6. Começamos mostrando os resultados obtidos após diferentes condições de calcinação, para passar logo às medidas realizadas nas amostras já sinterizadas. Apresentamos neste capítulo os resultados da caracterização estrutural mediante DRX, usando análise de Rietveld e análise por MEV. Posteriormente se apresentam os resultados das caracterizações realizadas com a finalidade de determinar a transição supercondutora. Para este fim, se realizaram, para todas as amostras, medidas de suscetibilidade magnética AC como função da temperatura absoluta. Complementando o estudo das propriedades destes materiais, também realizamos medidas da suscetibilidade magnética AC como função do campo excitador. Dependendo de cada amostra, esses resultados também foram complementados com medidas de resistividade AC, curvas $I \times V$, e curvas de magnetização DC, todas como função da temperatura absoluta. Estruturalmente, as informações acima também foram complementadas com resultados de medidas de XPS para uma seleção das amostras preparadas em atmosfera de argônio.

7.1 Influência das Condições de Calcinação - Caracterização estrutural

Na primeira etapa do trabalho foi estudada a influência da atmosfera utilizada durante a calcinação. Para isso, o pó obtido depois da queima pelo método de Pechini para algumas concentrações representativas, foi dividido em duas partes e cada uma foi

calcinada em atmosfera ou de argônio ou de oxigênio. Para algumas das amostras, e para baixas concentrações de Pr ($x < 0,5$) encontrou-se que o uso de atmosfera de oxigênio durante a calcinação resulta ser mais favorável à formação da fase desejada. Entretanto, as diferenças nos difratogramas (posições dos picos e intensidades relativas) não resultaram muito significativas, como veremos a seguir. Como um primeiro exemplo, mostra-se o resultado de DRX para duas amostras de Pr04, após calcinação em oxigênio e argônio respectivamente, onde se observa que os difratogramas são muito similares, e a fase desejada foi formada nos dois casos (Figura 7-1). A fração de fases secundárias é muito pequena para as duas amostras, e diminui ainda mais após a sinterização, como será explicado posteriormente.

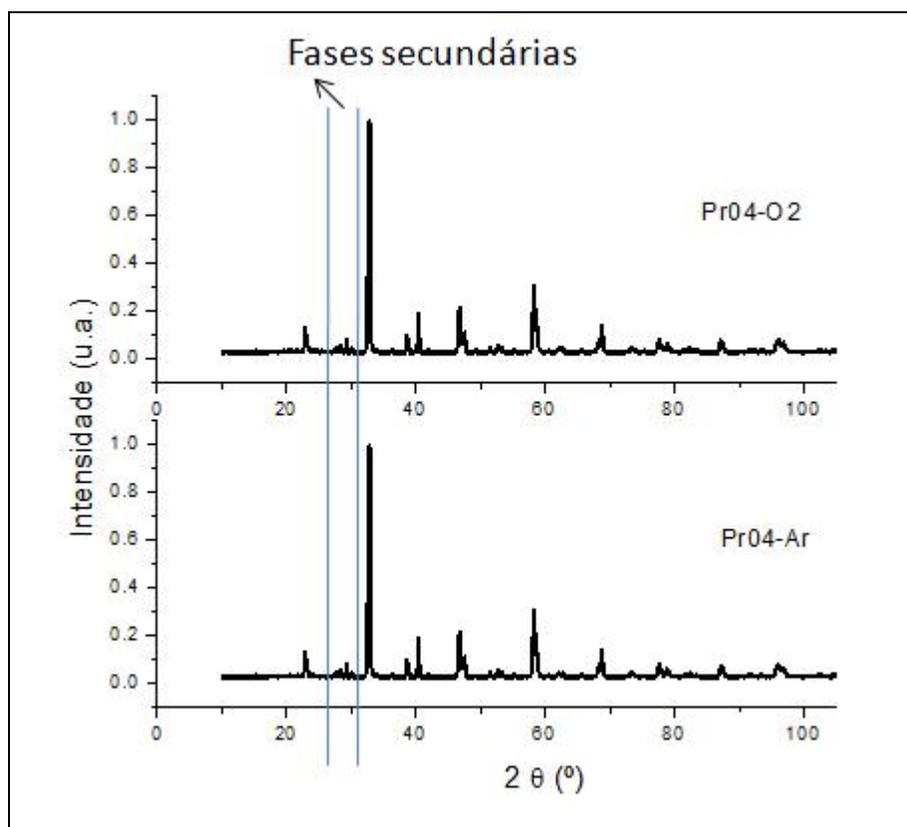


Figura 7-1 – DRX para amostras com 40 % de Pr após calcinação em (a) oxigênio, (b) argônio.

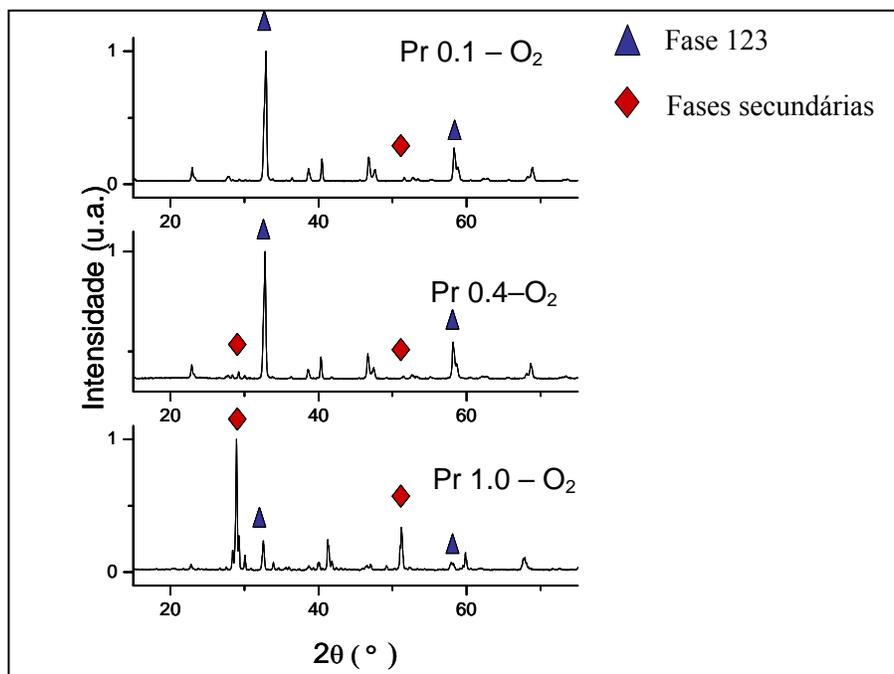


Figura 7-2 – DRX para amostras com fração de Pr de (a) 10 % (b) 40 % e (c) 100 % após calcinação em oxigênio. Somente estão indicados os picos principais de cada fase.

Já, quando o conteúdo de Pr aumenta, a calcinação em oxigênio favorece a aparição de fases secundárias. Como exemplo, na Figura 7-2 mostra-se o resultado das análises de DRX após calcinações em oxigênio para alguns membros representativos da série (Pr01, Pr04 e Pr1), onde se observa um aumento muito significativo dos picos correspondentes às fases não desejadas (principalmente BaCuO_2 e BaPrO_3) para altos conteúdos de Pr, especialmente para o Pr-123 (ou seja, para 100 % de Pr).

Para altas concentrações de Pr a condição mais favorável é dada por uma calcinação em atmosfera de argônio, em lugar de utilizar atmosfera de oxigênio. Na Figura 7-3 se mostram os resultados das análises de DRX para duas amostras com fração de Pr de 100 %, onde pode se observar a presença importante de fases secundárias na amostra calcinada em oxigênio (onde essas fases são majoritárias), comparada com a amostra calcinada em argônio. Uma atmosfera de argônio consegue reduzir significativamente a formação de fases secundárias, e como pode se observar na mesma figura, a proporção de fases secundárias resulta ser minoritária. Porém, para as amostras calcinadas em oxigênio, mesmo observando-se um aumento das fases secundárias nas amostras com alto conteúdo de Pr, não se encontrou uma relação direta entre % de Pr e % de fases secundárias. Ou seja,

a diferença somente foi observada para conteúdos de Pr bastante altos, mas não necessariamente para as amostras com frações intermediárias.

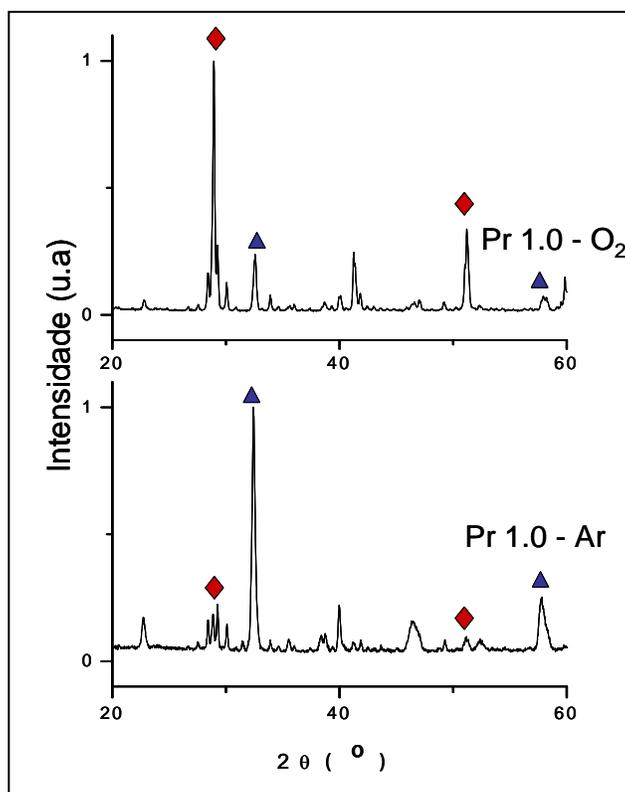


Figura 7-3 - DRX para amostras com fração de Pr de 100 % após calcinação sob atmosfera de (a) oxigênio (b) argônio . Somente estão indicados os picos principais de cada fase.

É importante de se mencionar que a fração de fases secundárias sob a fase correta, se reduz ainda mais depois da sinterização (veja a próxima secção). Este fato da atmosfera de oxigênio produzir fases secundárias também tinha sido reportado por Yamani^[104] em amostras de PrGd-123, onde, após a calcinação, estas fases aparecem numa proporção bastante alta (para altos conteúdos de Pr), reduzindo-se após a sinterização. Quando a calcinação é realizada em atmosfera de argônio, essa proporção de fases secundárias já se vê reduzida nessa primeira etapa.

Como será discutido depois, encontramos que as condições de síntese não somente teriam forte influência no processo de formação da fase certa (e, portanto, também na concentração de fases secundárias), mas também nos parâmetros estruturais característicos da célula unitária.

7.2 Influência das condições de Sinterização

7.2.1 Caracterização estrutural – DRX e análise de Rietveld

Dependendo dos resultados obtidos nas calcinações se escolheram algumas das concentrações para continuar com o processo e sinterizar as amostras.

São apresentados a seguir os resultados dos análises de DRX (com refinamento Rietveld) das amostras já sinterizadas e oxigenadas. Estas se apresentam em ordem crescente de conteúdo de Pr, desde a Figura 7-4 até a Figura 7-12, indicando em cada uma o conteúdo de Pr e a atmosfera em que foi preparada.

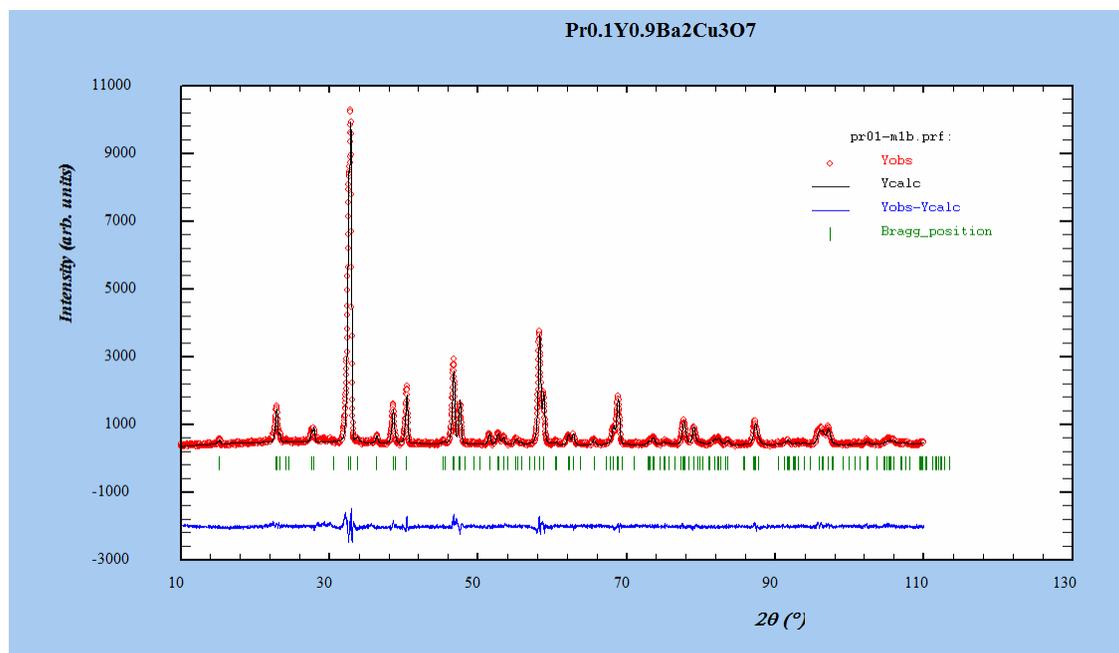


Figura 7-4 – Gráfico do difratograma da amostra com 10 % de Pr sinterizada em atmosfera de oxigênio (Pr01-M1).

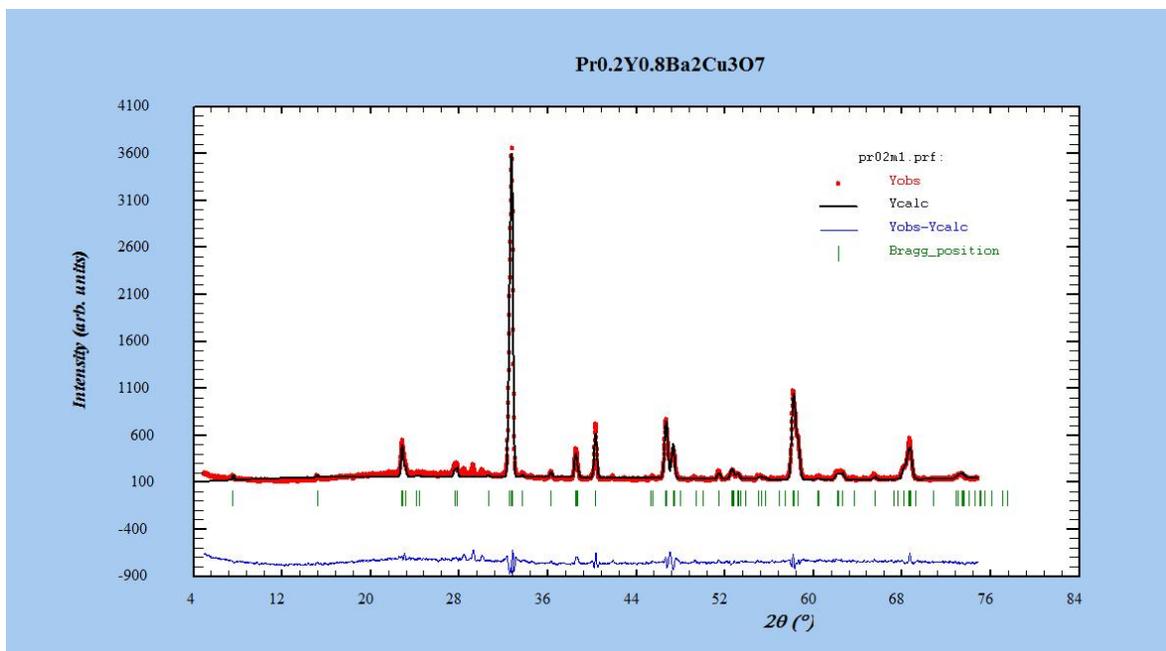


Figura 7-5 – Gráfico do difratograma da amostra com 20 % de Pr sinterizada em atmosfera de oxigênio (Pr02-M1)

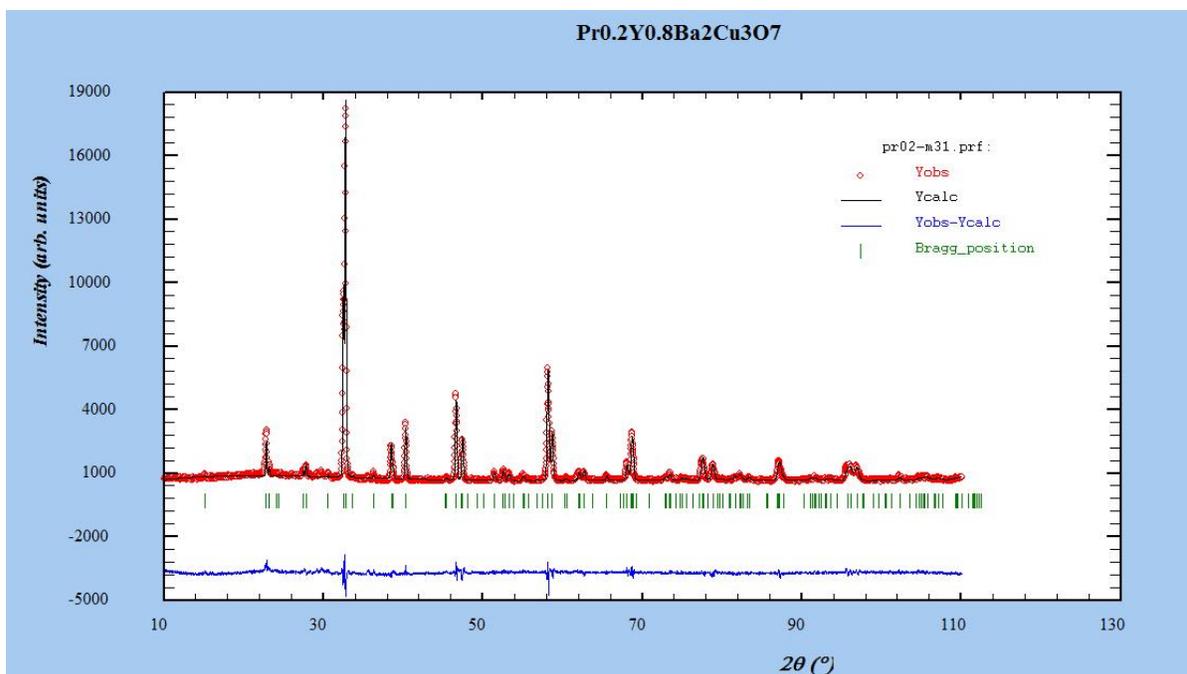


Figura 7-6 – Gráfico do difratograma da amostra com 20 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr02-M3)

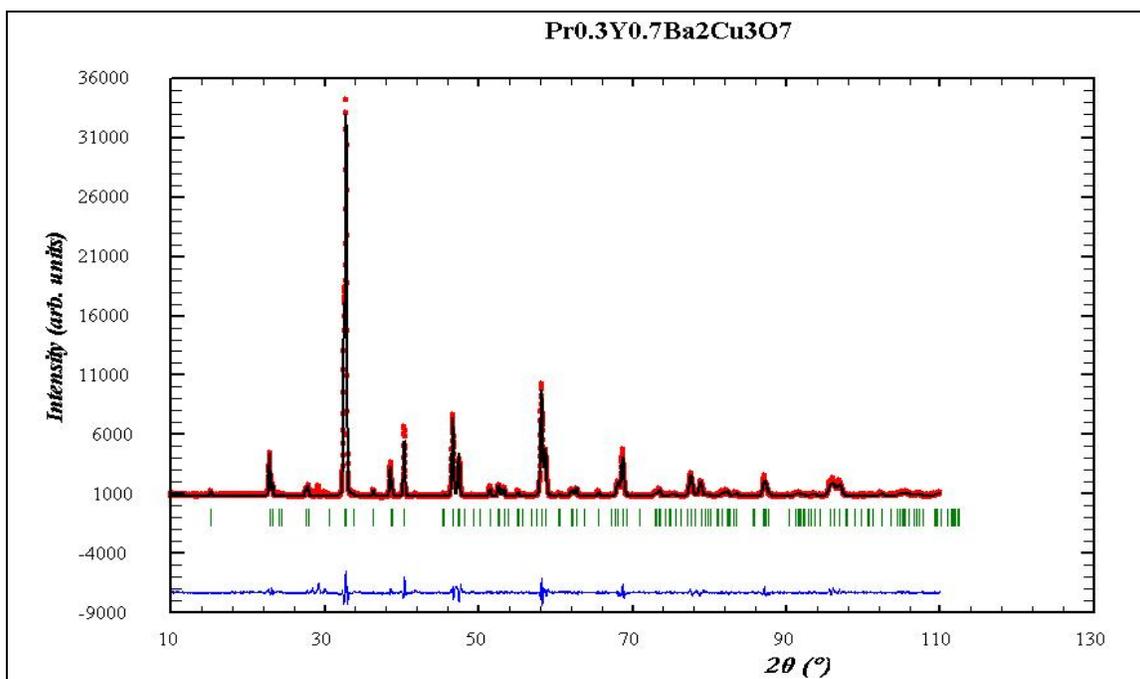


Figura 7-7 - Gráfico do difratograma da amostra com 30 % de Pr sinterizada em atmosfera de oxigênio (Pr03-M1).

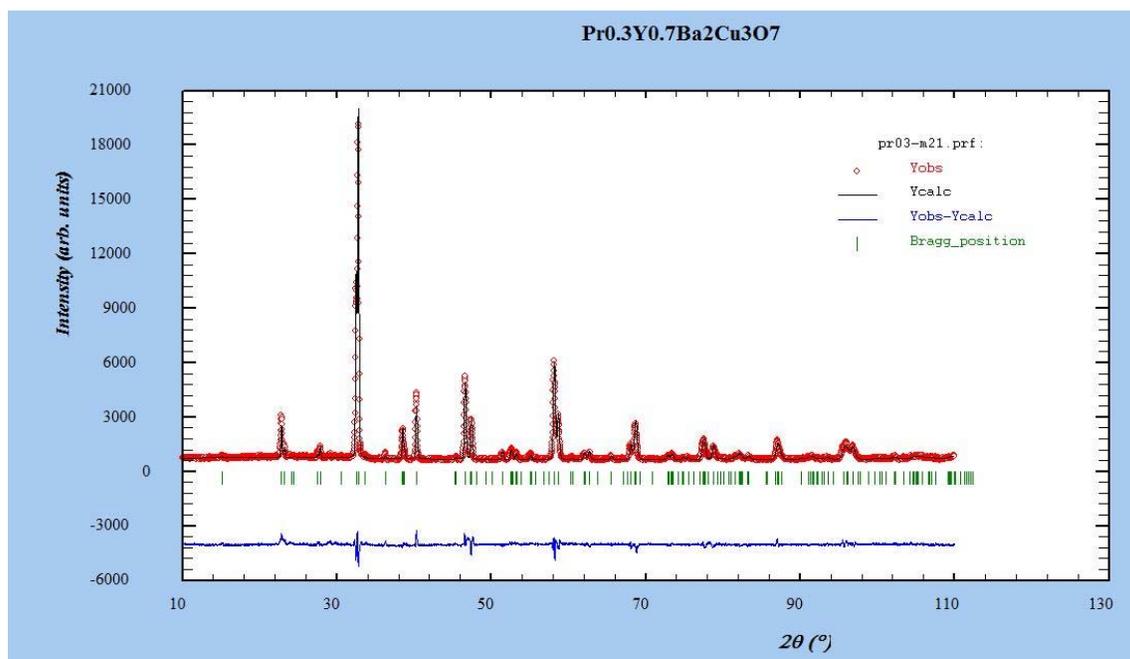


Figura 7-8 - Gráfico do difratograma da amostra com 30 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr03-M2).

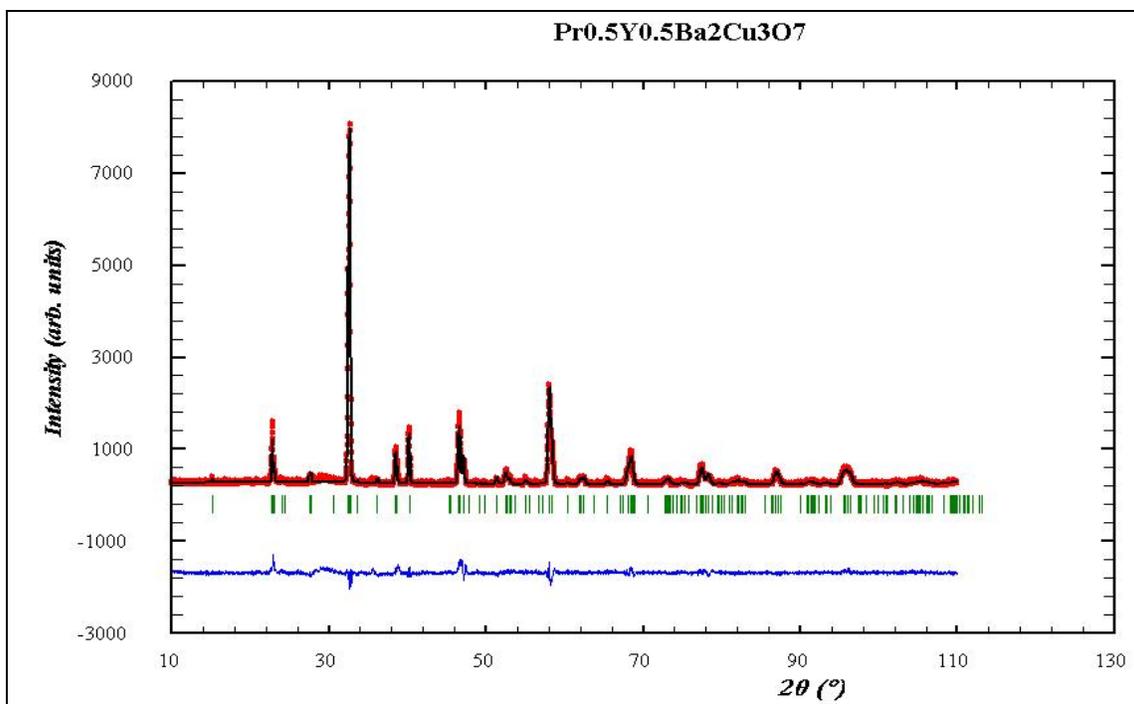


Figura 7-9 - Gráfico do difratograma da amostra com 50 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr05- M1).

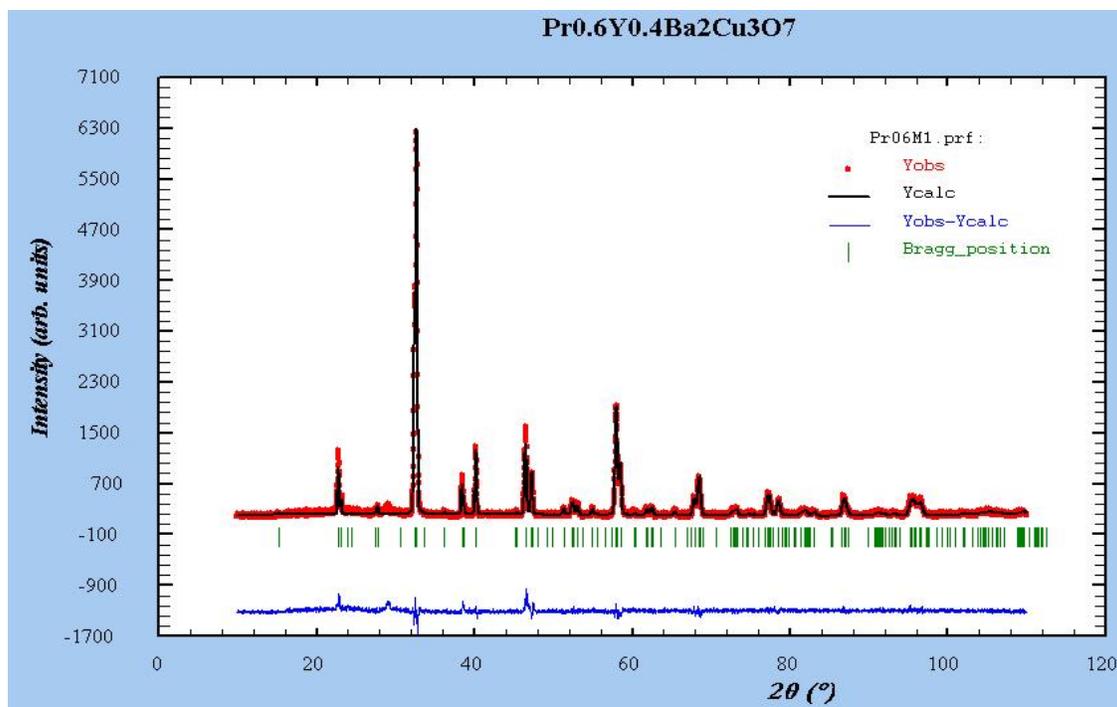


Figura 7-10 - Gráfico do difratograma da amostra com 60 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr06-M1).

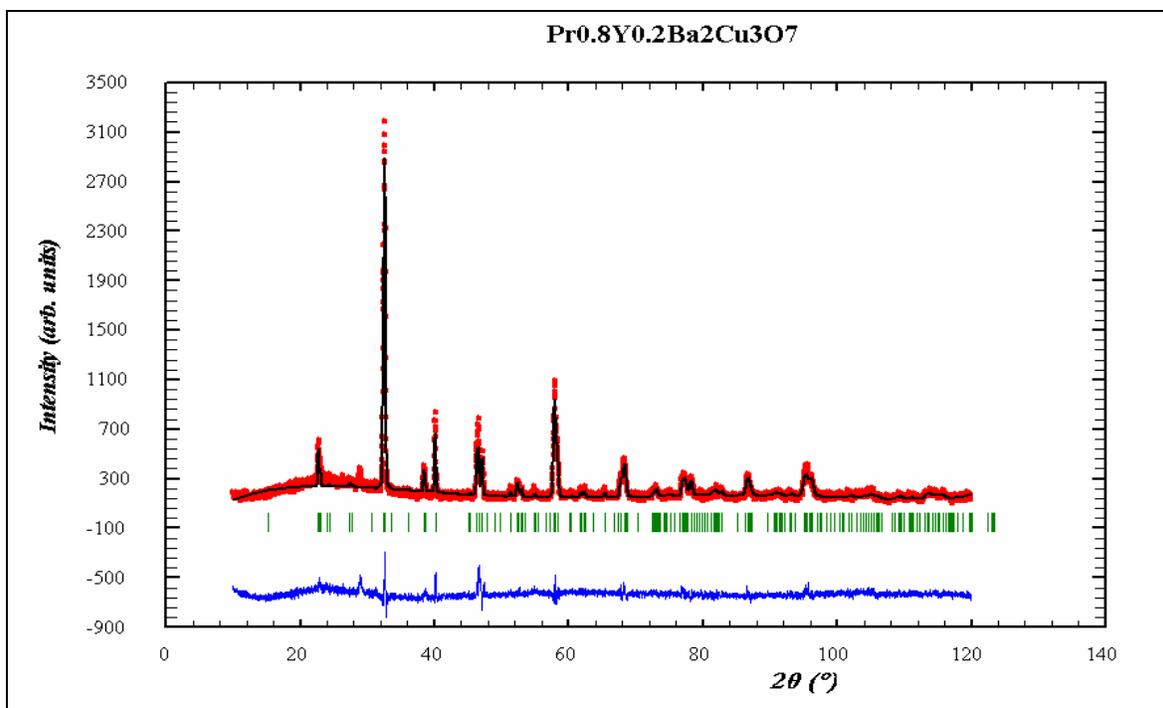


Figura 7-11 - Gráfico do difratograma da amostra com 80 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr08-M1).

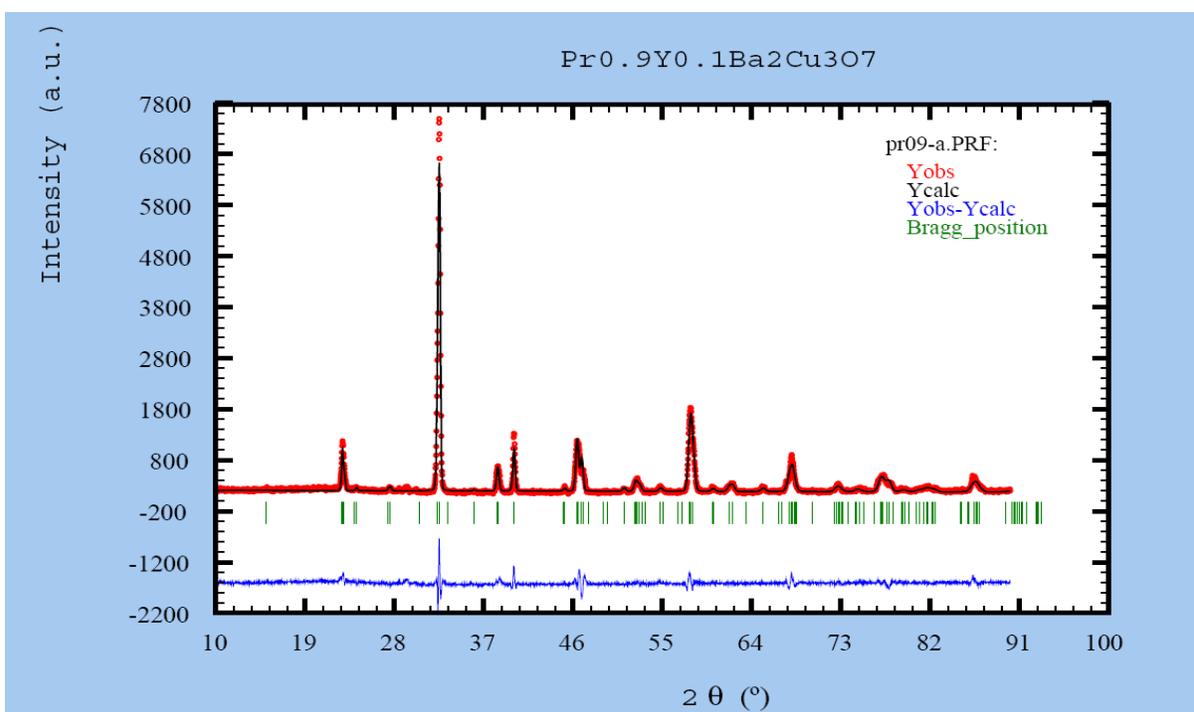


Figura 7-12 - Gráfico do difratograma da amostra com 90 % de Pr sinterizada em atmosfera de argônio (Pr09-M1).

A partir das análises dos DRX pode se concluir que em cada caso formou-se a fase desejada, com uma presença muito reduzida de fases secundárias. Em alguns dos gráficos aparece um forte desvio do comportamento esperado na região de ângulos menores devido à interferência do sinal do porta-amostra (por exemplo na Figura 7-11). Porém, esse sinal não interfere na interpretação dos resultados já que na análise quantitativa de Rietveld é primeiramente calculado esse background e descontado da medida.

7.2.2 Parâmetros estruturais

Na Tabela 7-1 se colocaram os resultados dos parâmetros estruturais das amostras. A evolução destes parâmetros para as amostras preparadas sob atmosfera de argônio se mostra na Figura 7-13. Estes dados serão analisados na seção 7.5.

Amostra	a	b	c
Pr01M1	3.8315(2)	3.877(2)	11.6728(5)
Pr01M2	3.841(6)	3.8851(1)	11.683(5)
Pr02M1	3.8409(1)	3.8851(1)	11.683(5)
Pr02M3	3.83154(6)	3.89347(8)	11.6803(2)
Pr03M1	3.83157(6)	3.89317(8)	11.6775(2)
Pr03M2	3.83384(6)	3.89654(8)	11.6827(2)
Pr04M1	3.8380(3)	3.9022(3)	11.6954(6)
Pr05M1	3.8551(1)	3.9025(1)	11.6802(3)
Pr06 M1	3.8444(2)	3.9106(2)	11.6986(6)
Pr08M1	3.8565(2)	3.9174(2)	11.6938(5)
Pr09M1	3.8710(3)	3.9187(3)	11.738(1)
Pr1M1	3.8793(4)	3.9113(4)	11.705(2)

Tabela 7-1 - Parâmetros estruturais das amostras obtidos dos análises de DRX mediante refinamento Rietveld.

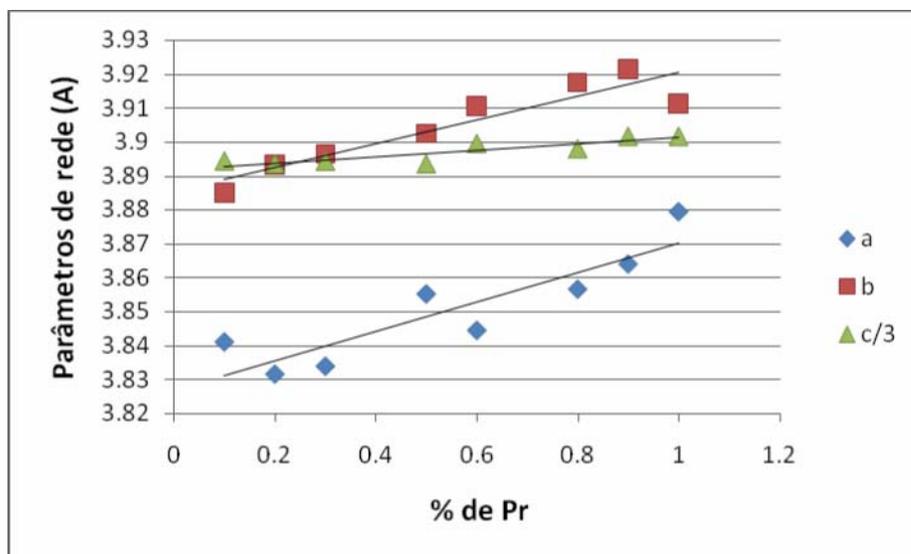


Figura 7-13 – Valores dos parâmetros de rede para as amostras sinterizadas em argônio. As linhas são apenas um guia visual, para mostrar a tendência destes valores.

As posições atômicas para algumas das amostras sinterizadas em argônio são mostradas nas Tabelas 7.2 a 7.6. Na seção 7.5 serão analisadas especificamente as consequências do estado de ocupação do sítio $O(5)$.

	Pr02-M3 (Ar-Ar)		
Pr	0.50000	0.50000	0.50000
Y	0.50000	0.50000	0.50000
Ba	0.50000	0.50000	0.18230(5)
Cu1	0.00000	0.00000	0.00000
Cu2	0.00000	0.00000	0.3571(1)
O1	0.00000	0.00000	0.1601(6)
O2	0.50000	0.00000	0.3780(4)
O3	0.50000	0.50000	0.3805(5)
O4	0.00000	0.50000	0.00000

Tabela 7-2 – Posições atômicas para a amostra com 20 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr02-M3)

Pr05-M1			
Pr	0.50000	0.50000	0.50000
Y	0.50000	0.50000	0.50000
Ba	0.50000	0.50000	0.18105(6)
Cu1	0.00000	0.00000	0.00000
Cu2	0.00000	0.00000	0.3543(1)
O1	0.00000	0.00000	0.1616(7)
O2	0.50000	0.00000	0.3780(5)
O3	0.50000	0.50000	0.3687(6)
O4	0.00000	0.50000	0.00000

Tabela 7-3 - Posições atômicas para a amostra com 50 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr05-M1)

Pr06-M1			
Pr	0.50000	0.50000	0.50000
Y	0.50000	0.50000	0.50000
Ba	0.50000	0.50000	0.1816(2)
Cu1	0.00000	0.00000	0.00000
Cu2	0.00000	0.00000	0.3539(5)
O1	0.00000	0.00000	0.163(3)
O2	0.50000	0.00000	0.370(2)
O3	0.50000	0.50000	0.375(2)
O4	0.00000	0.50000	0.00000

Tabela 7-4 - Posições atômicas para a amostra com 60 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr06-M1)

Pr08-M1			
Pr	0.50000	0.50000	0.50000
Y	0.50000	0.50000	0.50000
Ba	0.50000	0.50000	0.1813(1)
Cu1	0.00000	0.00000	0.00000
Cu2	0.00000	0.00000	0.3509(3)
O1	0.00000	0.00000	0.165(1)
O2	0.50000	0.00000	0.391(1)
O3	0.50000	0.50000	0.343(1)
O4	0.00000	0.50000	0.00000

Tabela 7-5 Posições atômicas para a amostra com 80 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr08-M1)

Pr1-M1			
Pr	0.50000	0.50000	0.50000
Ba	0.50000	0.50000	0.18110
Cu1	0.00000	0.00000	0.00000
Cu2	0.00000	0.00000	0.35428
O1	0.00000	0.00000	0.16178
O2	0.50000	0.00000	0.38925
O3	0.50000	0.50000	0.36909
O4	0.00000	0.50000	0.00000

Tabela 7-6 Posições atômicas para a amostra com 100 % de Pr preparada em atmosfera de argônio (Pr1-M1)

Pr02-M3 – Nesta amostra o sítio O5 não está ocupado, ou seja, não existem átomos de oxigênio na posição $(1/2, 0, 0)$.

Pr05-M1 – Para esta amostra a posição O5 tem ocupação não nula. Considerando a multiplicidade se obtém um valor da ocupação de $x = 0,032(8)$.

Pr06 -M1 – Para esta amostra o sítio O5 não está ocupado.

Pr08-M1 Para esta amostra a posição O5 tem ocupação não nula. Considerando a multiplicidade se obtém um valor da ocupação de $x = 0,14(2)$.

Pr1-M1 - Para esta amostra a posição O5 tem ocupação não nula. Considerando a multiplicidade se obtém um valor da ocupação de $x = 0,096(8)$.

7.2.3 Caracterizações por MEV

A continuação podem ser visualizadas as imagens da superfície de cada amostra obtidas por MEV, começando com as amostras de mais baixo conteúdo de Pr. Estas medidas foram realizadas após o polimento da superfície.

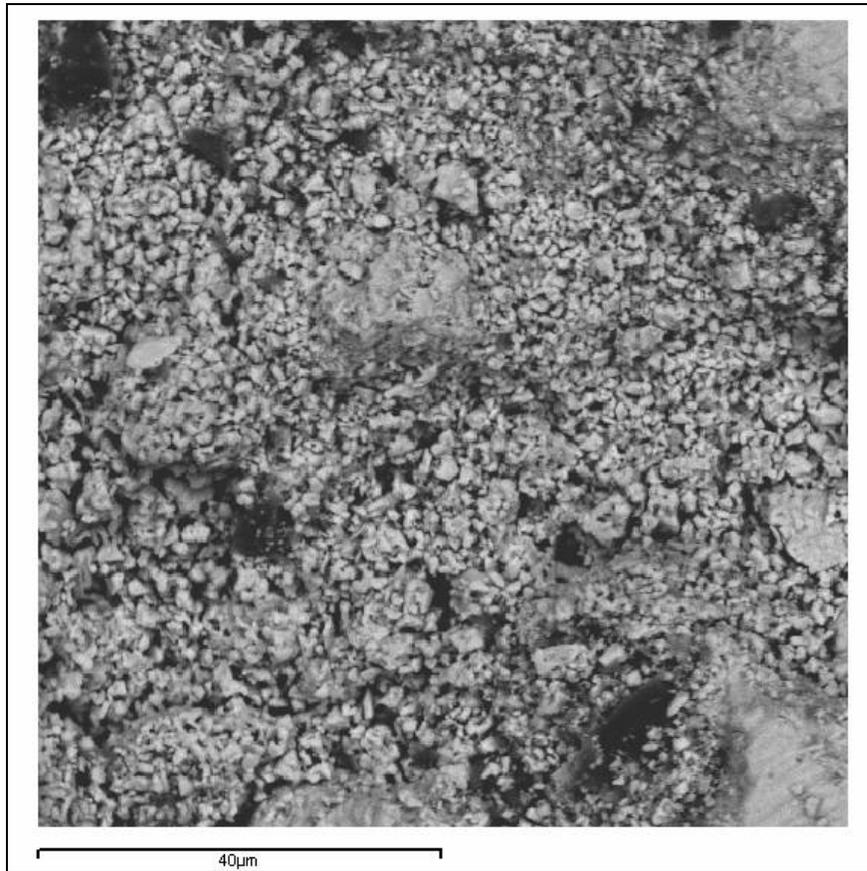


Figura 7-14 – Imagem da superfície da amostra com 10 % de Pr (Pr01-M1) preparada em atmosfera de oxigênio, obtida no MEV com aumento 1000 X.

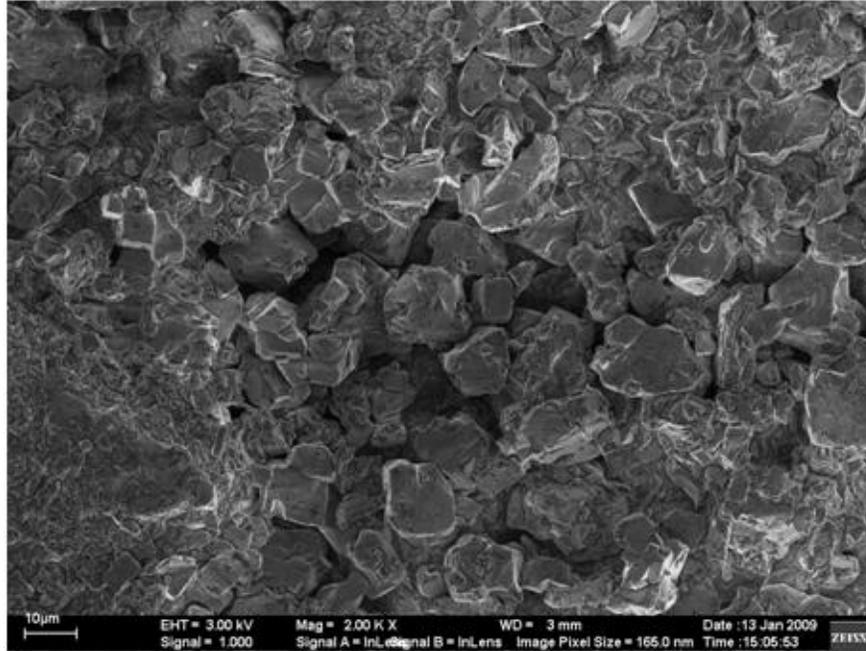


Figura 7-15 - Imagem da superfície da amostra com 10 % de Pr (Pr01-M1) preparada em atmosfera de oxigênio obtida no FEG com aumento 2000 X.

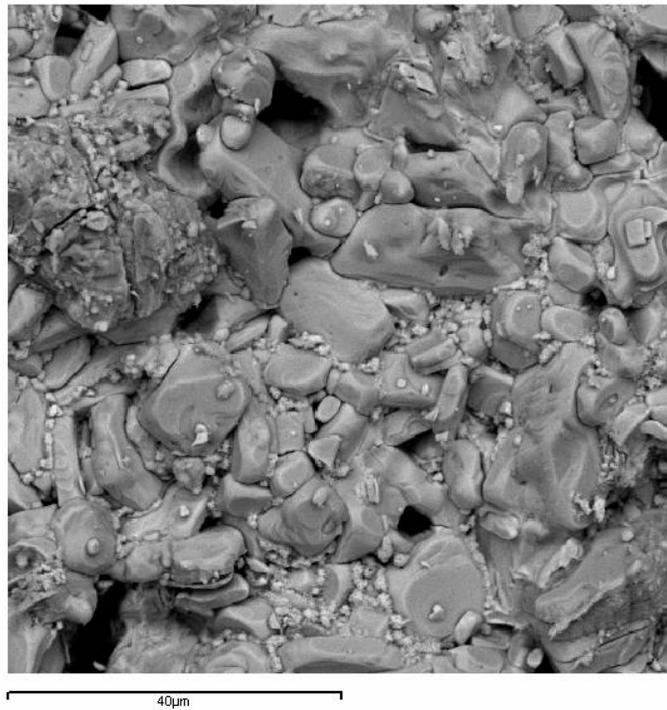


Figura 7-16 - Imagem da superfície da amostra com 10 % de Pr (Pr01-M2) preparada em atmosfera de argônio com aumento 1000 X.

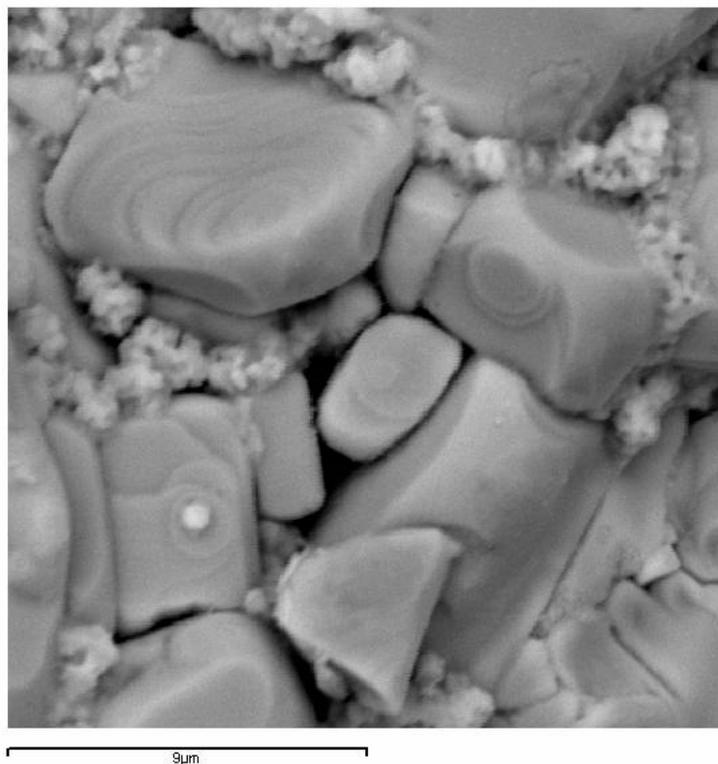


Figura 7-17 - Imagem da superfície da amostra com 10 % de Pr (Pr01-M2) preparada em atmosfera de argônio com aumento 5000 X.

Quando são comparadas as fotos obtidas por MEV da superfície das amostras com 10 % de Pr preparadas em atmosfera de oxigênio ou argônio, encontra-se que a granulometria é bastante diferente. Na amostra preparada em atmosfera de oxigênio (Figura 7-14 e 7-15) o tamanho e a forma dos grãos é muito mais homogênea, enquanto que na amostra preparada em argônio (Figura 7-16 e 7-17) existe uma distribuição muito maior de tamanho e forma dos grãos.

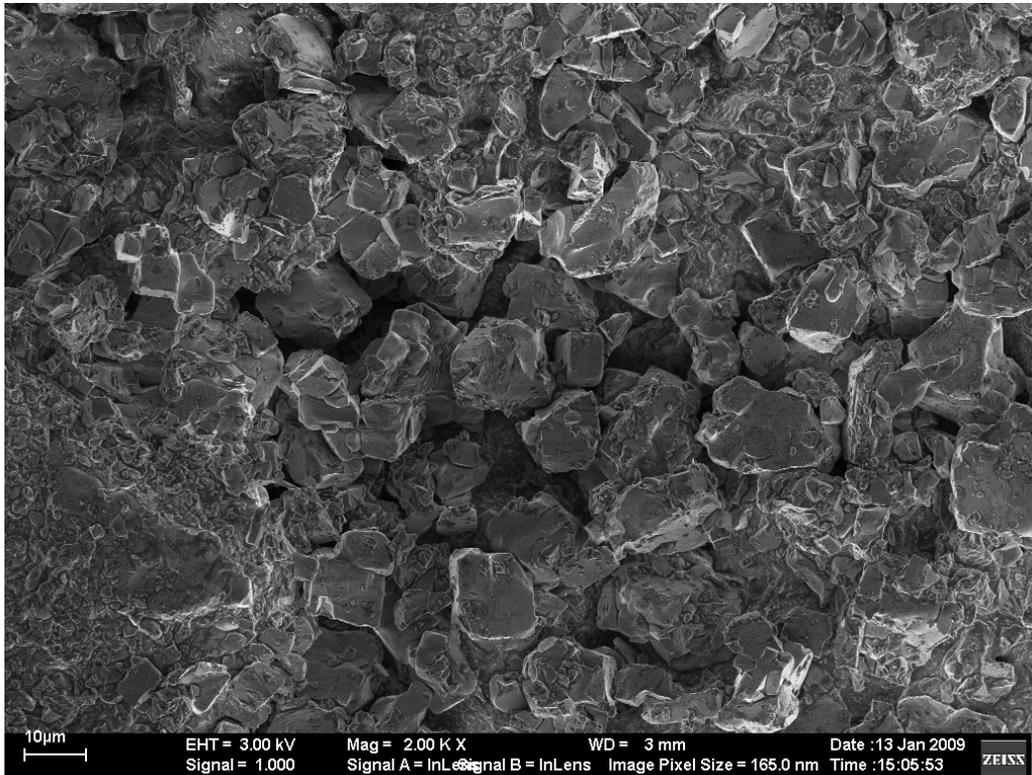


Figura 7-18 - Imagem obtida por FEG da superfície da amostra Pr03-M1 com aumento de 2000 X.

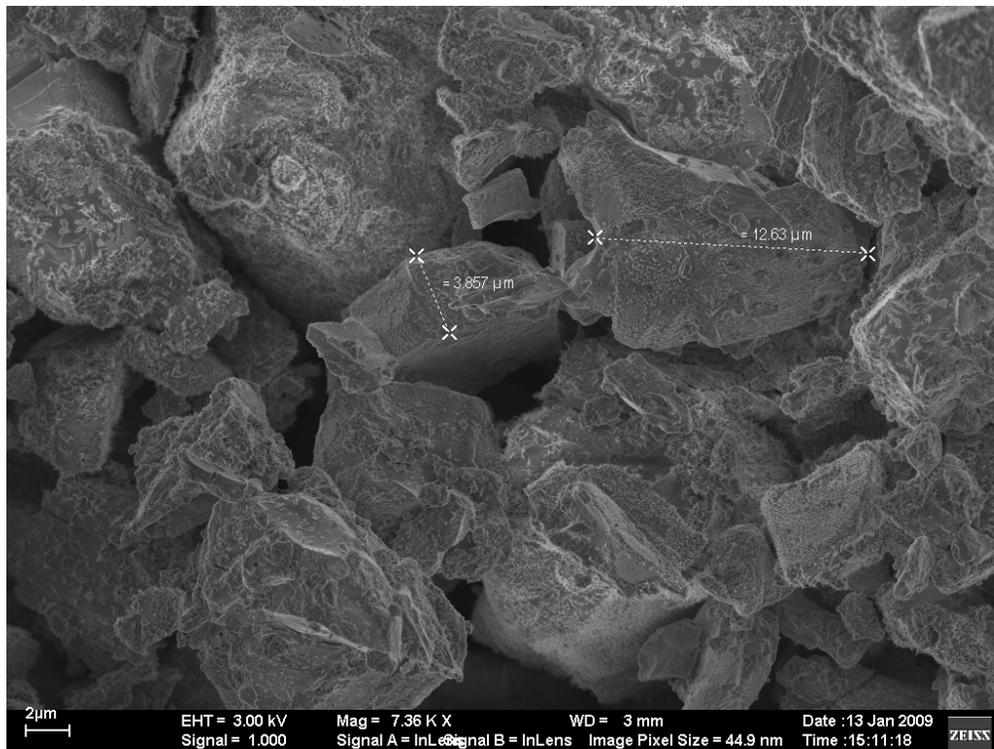


Figura 7-19 – Imagem obtida por FEG da superfície da amostra Pr03M1 com aumento de 7360 X.

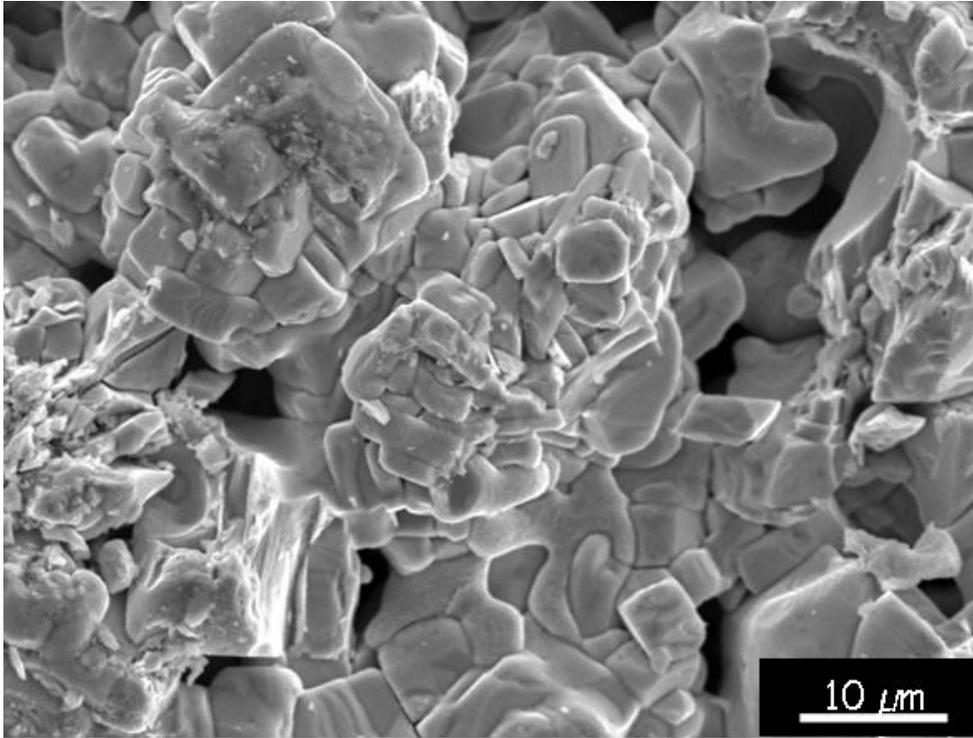


Figura 7-20 - Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Pr03M2 com aumento de 2000 X.

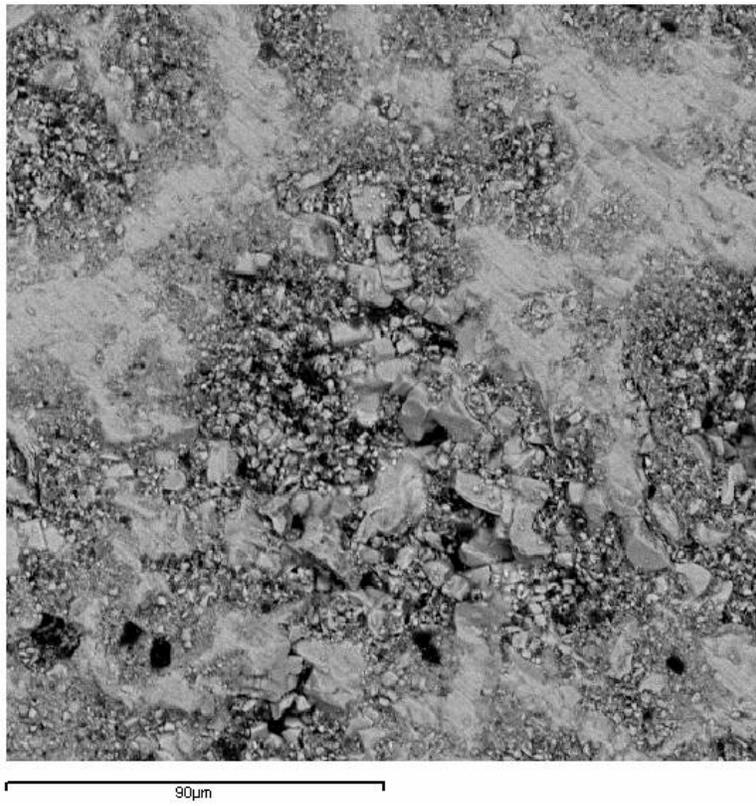


Figura 7-21 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Pr04M1 com aumento de 500 X.

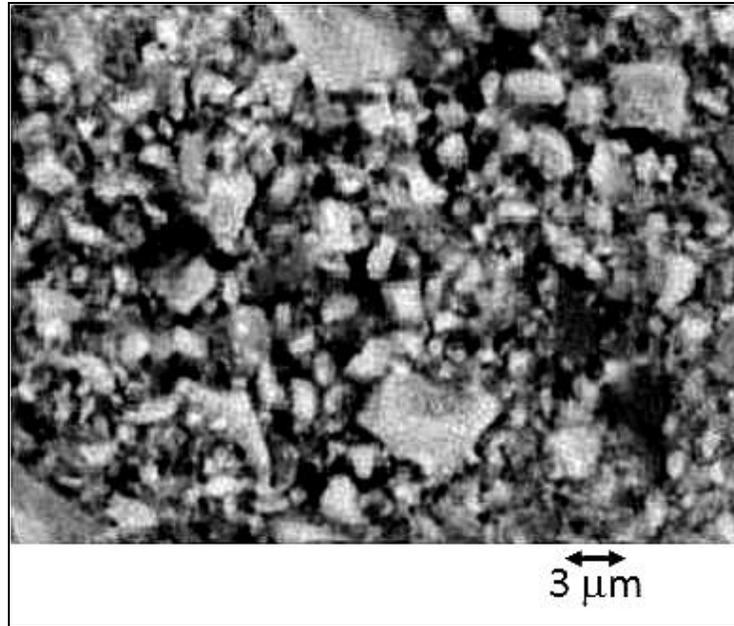


Figura 7-22 – Detalhe ampliado da Figura 7-22 (MEV da amostra Pr04M1)

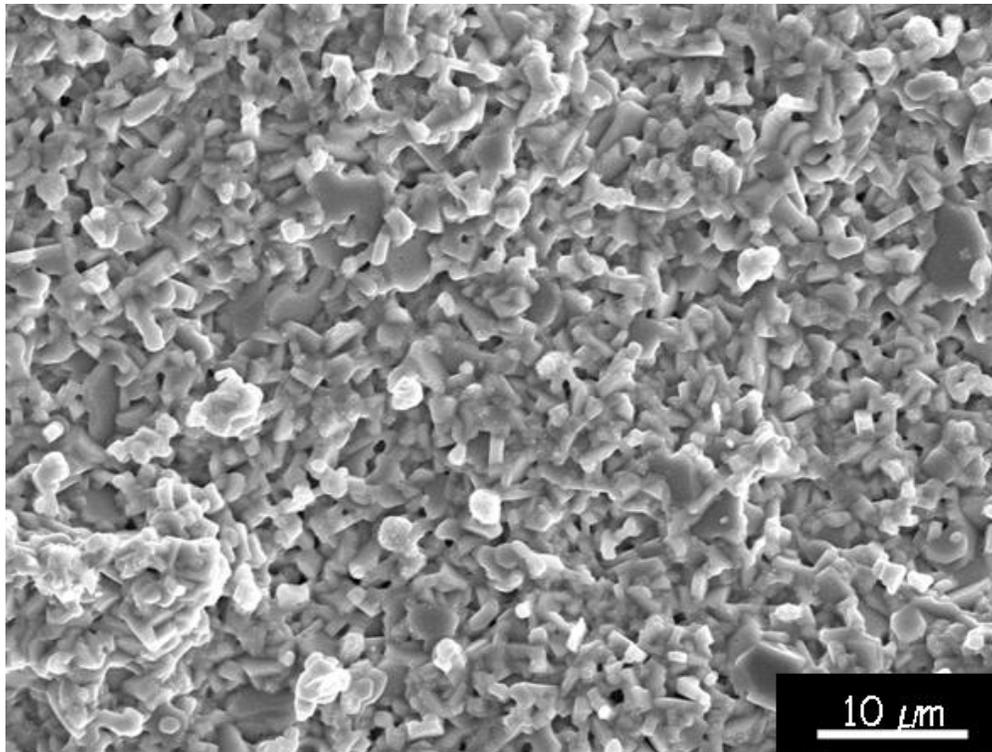


Figura 7-23 Imagem obtida por MEV para amostra Pr04M2 com aumento de 2000 X.

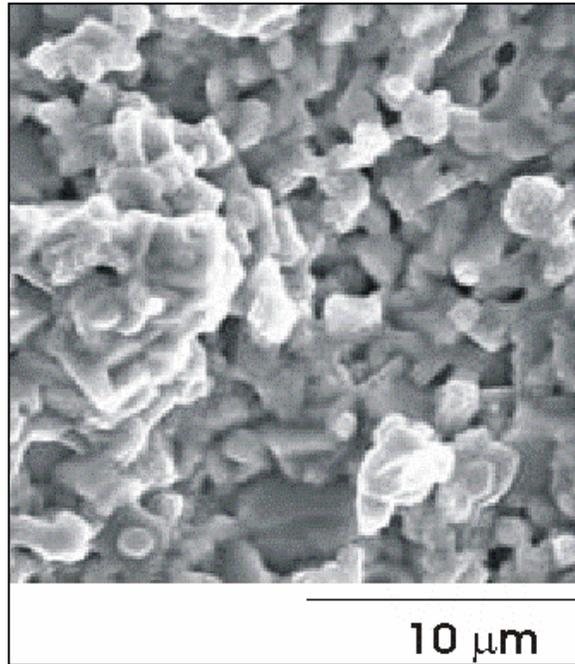


Figura 7-24 – Detalhe ampliado da Figura 7-23 (MEV da amostra Pr04M2)

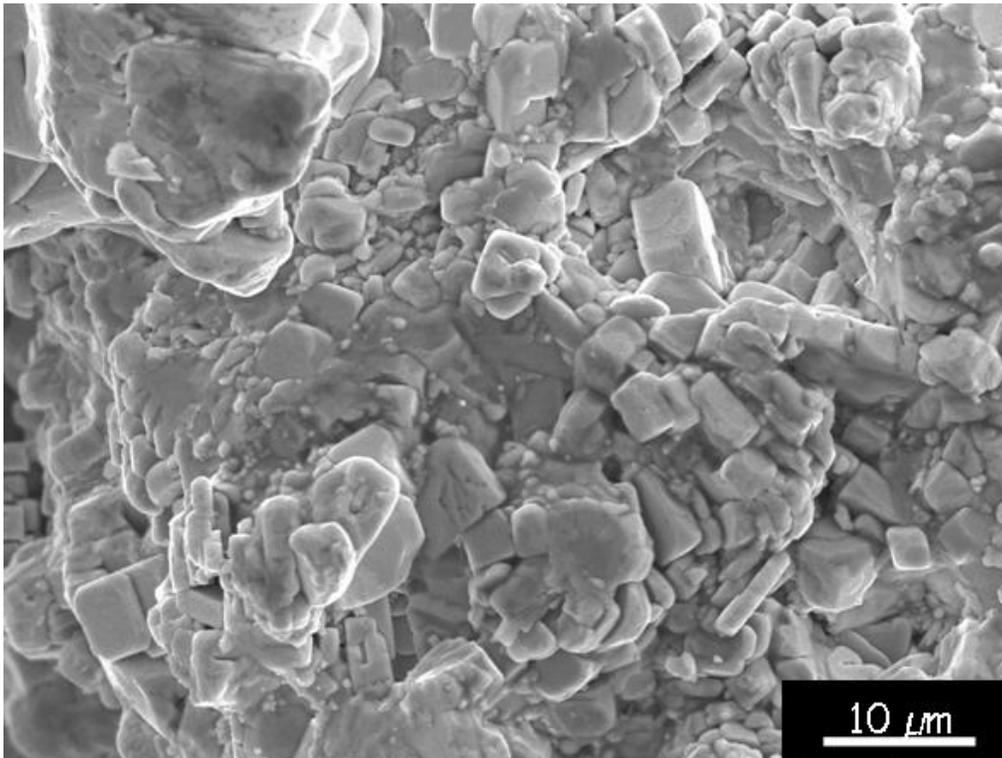


Figura 7-25 - Imagem obtida por MEV para amostra Pr05M1 com aumento de 2000 X

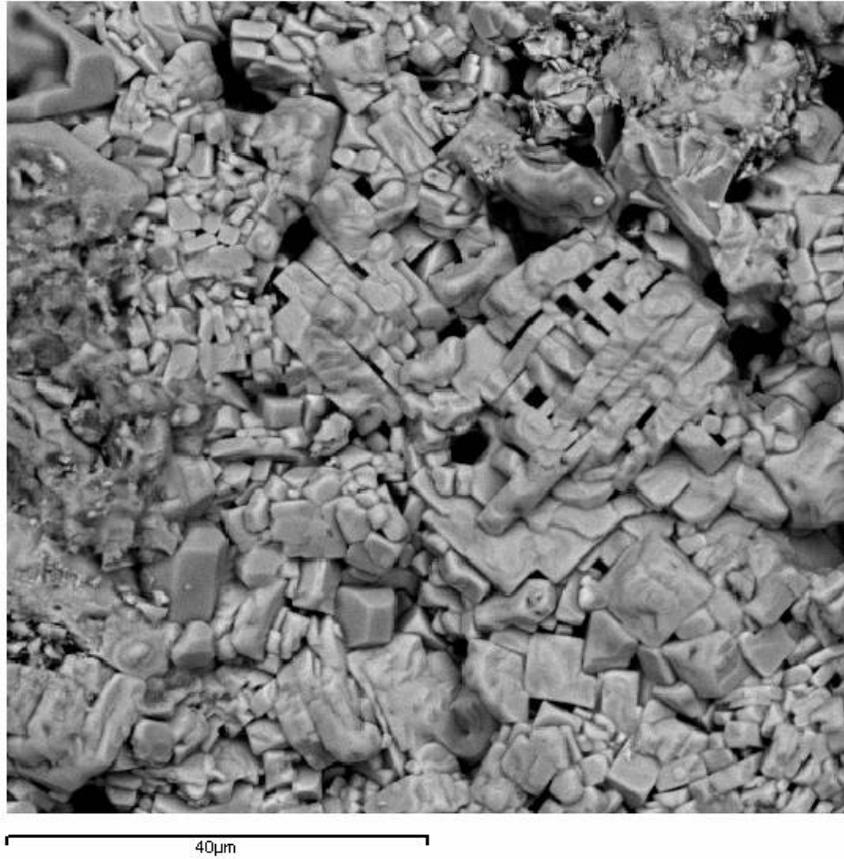


Figura 7-26 - Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Pr06M1 com aumento de 1000X.

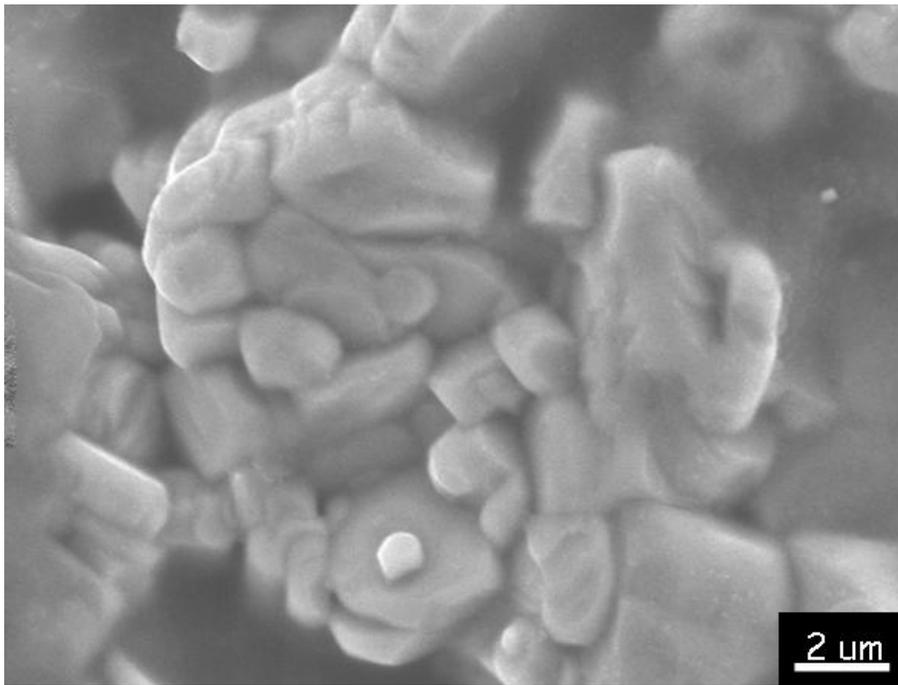


Figura 7-27 – Imagem obtida por MEV da superfície da amostra Pr06M1 com aumento de 7000X.

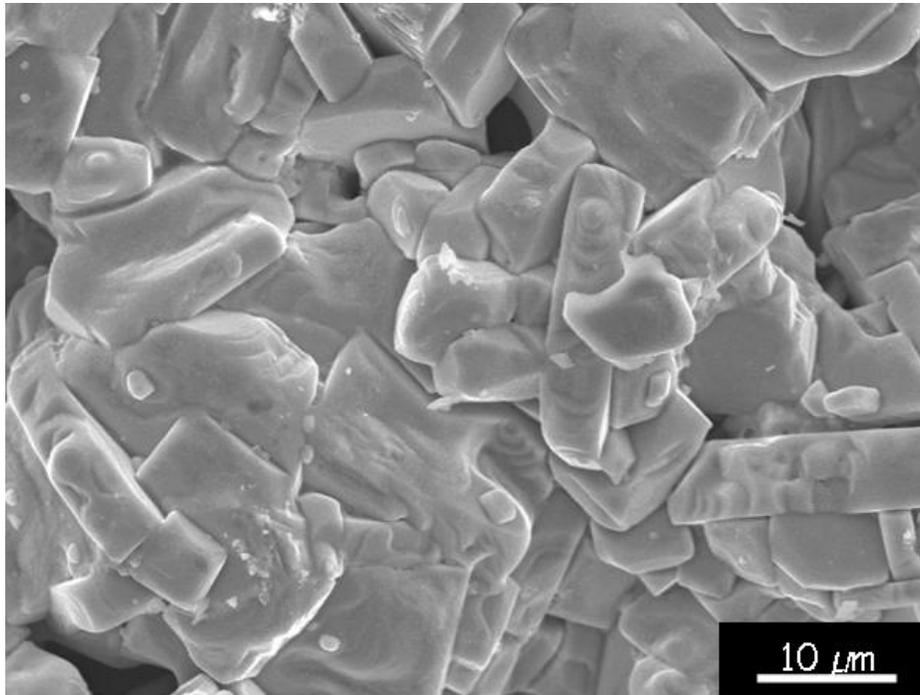


Figura 7-28 Imagem obtida por MEV para a superfície da amostra com 80 % de Pr preparada em atmosfera de argônio, Pr08 M1 com aumento de 2000 X

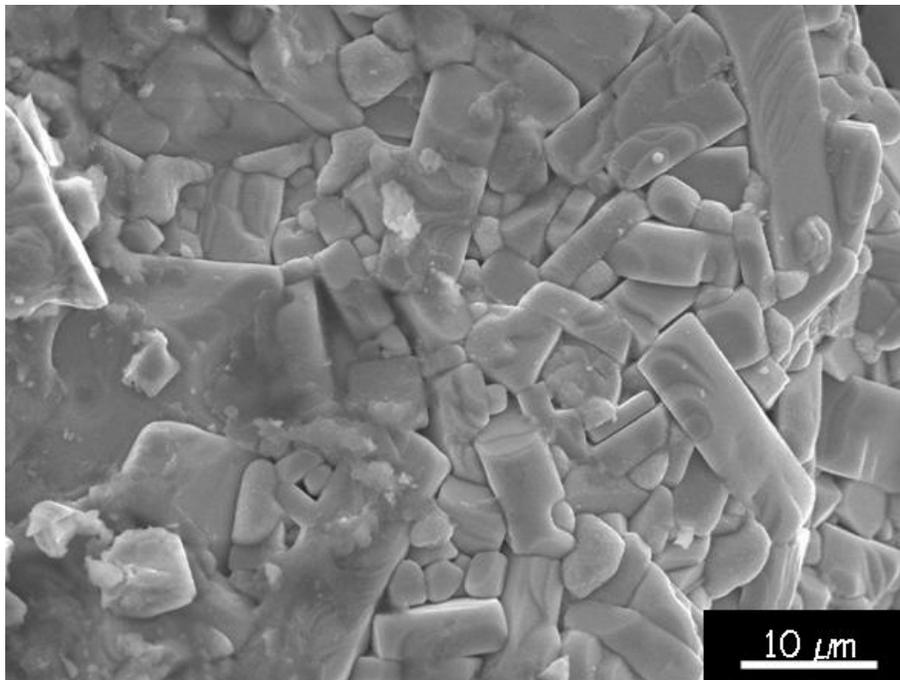


Figura 7-29 - Imagem obtida por MEV para a superfície da amostra com 90 % de Pr preparada em atmosfera de argônio, Pr 09 M1 – 2000 X.

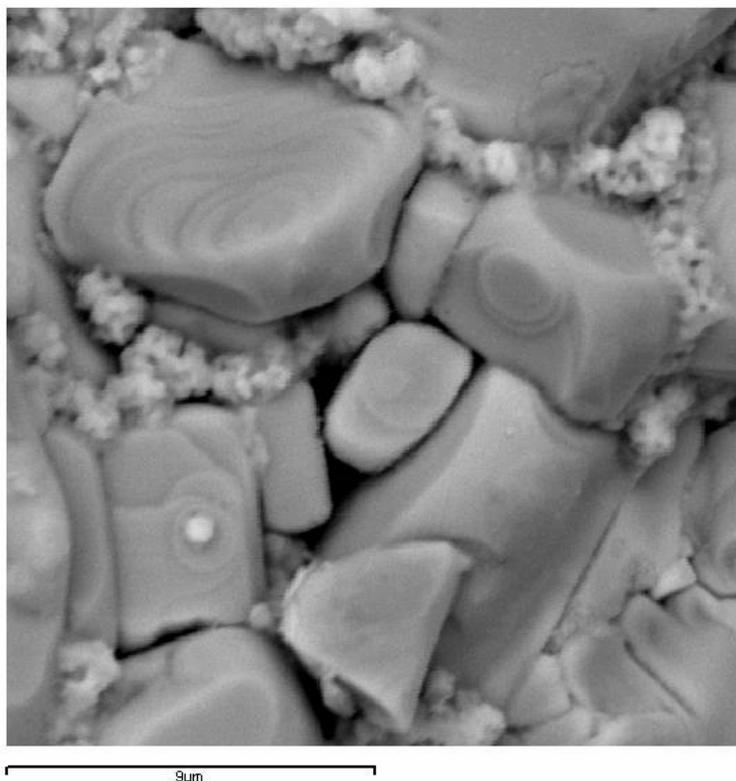


Figura 7-30 - Imagem obtida por MEV para a superfície da amostra com 100 % de Pr preparada em atmosfera de argônio, Pr1 M1 – 5000 X

7.2.4 Discussões dos resultados dos MEV

Para a maioria das amostras o tamanho de grão varia entre 5 μm e 15 μm . As amostras com alto conteúdo de Pr quase não mostraram aglomerados nos grãos. Isto é discutido na Ref.^[65], onde se encontra que as amostras de Pr-123 preparadas em atmosfera de oxigênio são favoráveis à formação de aglomerados na superfície dos grãos associadas à presença de fases secundárias. Estas são muito reduzidas quando as amostras são preparadas em atmosfera de argônio. Para amostras com 10 % de Pr observaram-se diferenças bastante importantes nas características dos grãos (na superfície da amostra), tanto em relação ao seu formato quanto ao seu tamanho. Isto não foi observado nas outras concentrações, onde não se encontrou uma distribuição tão importante no tamanho de grão, para as amostras preparadas em argônio.

7.3 Transição supercondutora

Para determinar a existência ou não de transição supercondutora, e as características da mesma, se utilizou como técnica central para a maioria das amostras a medida da suscetibilidade magnética AC em função da temperatura absoluta (especialmente para as amostras com alto conteúdo de Pr). Dependendo dos resultados, e do conteúdo de Pr, se utilizaram também medidas de resistividade ou de magnetização DC em função da temperatura.

7.3.1 Possíveis combinações de atmosfera na calcinação / sinterização

São muitos os fatores que influenciam as propriedades físicas finais das amostras aqui estudadas, se destacando a condição da pressão, gás que compõe a atmosfera, taxas e temperaturas de aquecimento e esfriamento. Em função da sua importância, apontada pelos resultados já obtidos pelo Grupo de Materiais e Dispositivos (GMD/DF/UFSCar) ao longo de mais de dez anos de pesquisa neste assunto, focalizou-se o trabalho no estudo na atmosfera utilizada. Para poder estudar todas as possíveis combinações de atmosfera usada nas duas etapas de preparação da amostra, seria necessário fabricar quatro amostras de cada composição. Para diminuir este número, se optou por preparar as amostras calcinando e sinterizando sempre na mesma atmosfera. Somente para uma das concentrações se prepararam quatro amostras considerando todas as possíveis combinações. Para isso se estudaram amostras com um conteúdo de Pr de 20 %, fração na qual não existem dúvidas na literatura sobre a supercondutividade do composto. Para estas amostras se realizaram medidas de suscetibilidade magnética DC em função da temperatura, para o mesmo campo magnético aplicado (H_{DC}). A seguir se compararam os resultados obtidos para estas quatro amostras, resultados que são mostrados na Figura 7-31, e se resumem na Tabela 7-7.

Amostra	Calcinação	Sinterização	$T_c(K)$
M1	O ₂	O ₂	63
M2	O ₂	Ar	69
M3	Ar	Ar	78
M4	Ar	O ₂	76

Tabela 7-7 - Temperatura de transição supercondutora para as amostras com 20 % de Pr

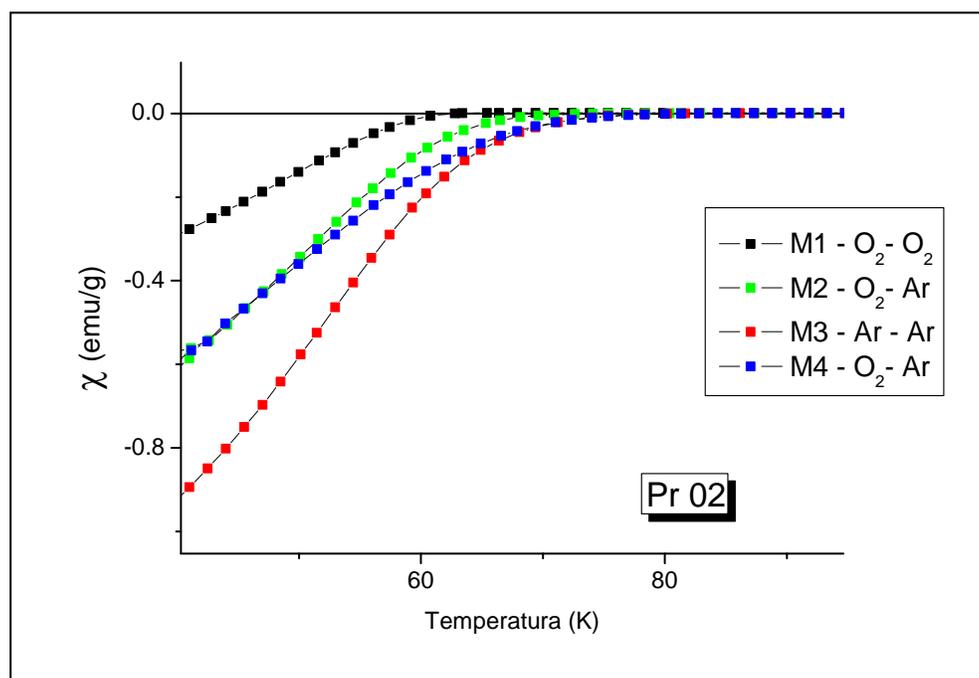


Figura 7-31 – Comparação da suscetibilidade magnética DC para as amostras com 20 % de Pr, para as diferentes combinações de atmosfera na calcinação e na sinterização. $H_{DC}=200$ Oe.

Para essa concentração de Pr (20 %), se encontrou que a maior temperatura de transição é obtida quando o pó é calcinado em atmosfera de argônio, sem importar qual seja a atmosfera na sinterização. Isto está de acordo com alguns dos nossos resultados que mostram uma melhor formação da fase durante a calcinação em argônio quando comparada com calcinação em oxigênio. Para as amostras calcinadas em oxigênio, uma posterior sinterização em argônio produz uma temperatura de transição levemente maior, mas os resultados estariam mostrando que a etapa crítica para a formação da fase supercondutora

seria a calcinação do pó, onde esta fase é formada. Portanto a diferença mais significativa se encontra nas amostras calcinadas e sinterizadas em argônio em respeito às preparadas em oxigênio.

7.3.2 Amostras com baixo conteúdo de Pr – Pr01 a Pr04

Para as amostras com baixa concentração de Pr, os resultados obtidos nas curvas de magnetização DC apresentam todas um comportamento similar ao observado na Figura 7-32, onde se mostra o resultado para uma amostra com 20 % de Pr, preparada sob fluxo de argônio. Pode-se observar uma clara transição supercondutora, e a temperaturas maiores ao começo da mesma um valor nulo da magnetização, não existindo portando componente paramagnética no sinal. Este comportamento se encontrou em todas as amostras com até 50 % de Pr..

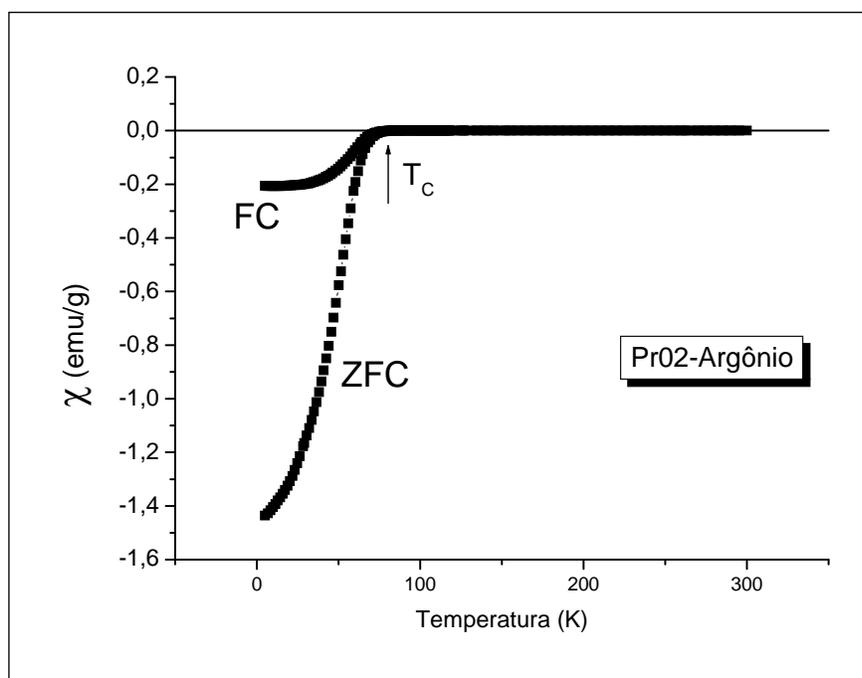


Figura 7-32 – Suscetibilidade magnética DC em condições de FC e ZFC em função da temperatura absoluta para a amostra Pr02-M3 com 20 % de Pr, preparada sob fluxo de argônio. $H_{DC}=200$ Oe.

Como foi mencionado anteriormente, para baixos conteúdos de Pr não se tiveram diferenças significativas na formação da fase PrY-123, mas encontrou-se que a **temperatura de transição** supercondutora resultou **maior** quando a amostra foi calcinada e sinterizada em atmosfera de **argônio**. Mostraremos a seguir estes resultados.

Na Figura 7-33 se mostra um gráfico da suscetibilidade magnética AC em função da temperatura para duas amostras com igual conteúdo de Pr ($x = 10\%$), onde se pode observar uma temperatura de transição mais alta na amostra calcinada e sinterizada em argônio, quando comparada com aquela calcinada e sinterizada em oxigênio.

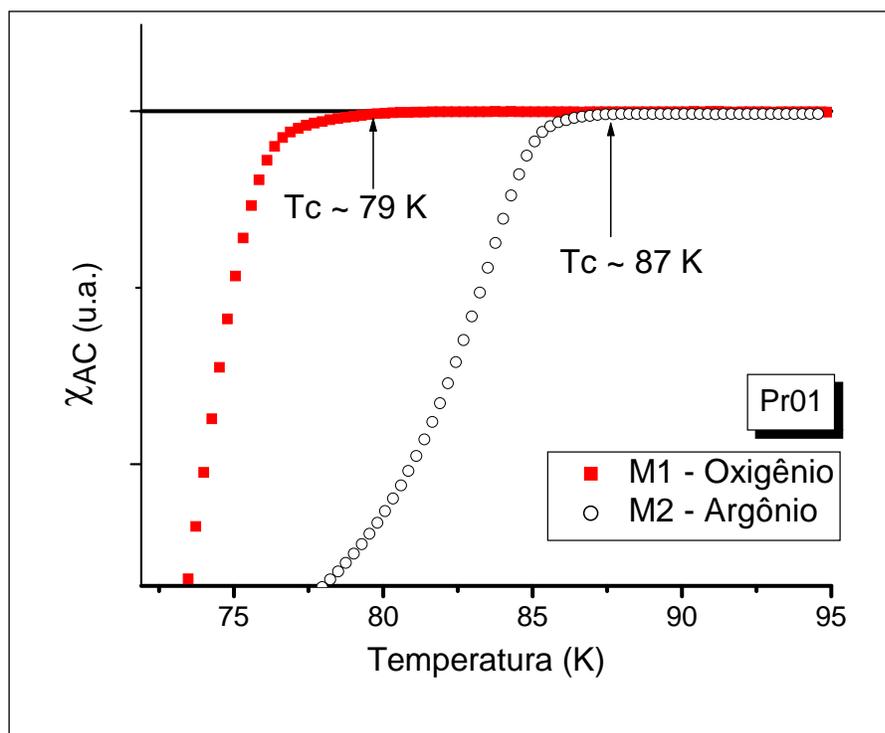


Figura 7-33 – Gráfico da suscetibilidade magnética AC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 10 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (M2) ($h_{AC} = 0,35\text{ Oe}$, $f = 42\text{ kHz}$).

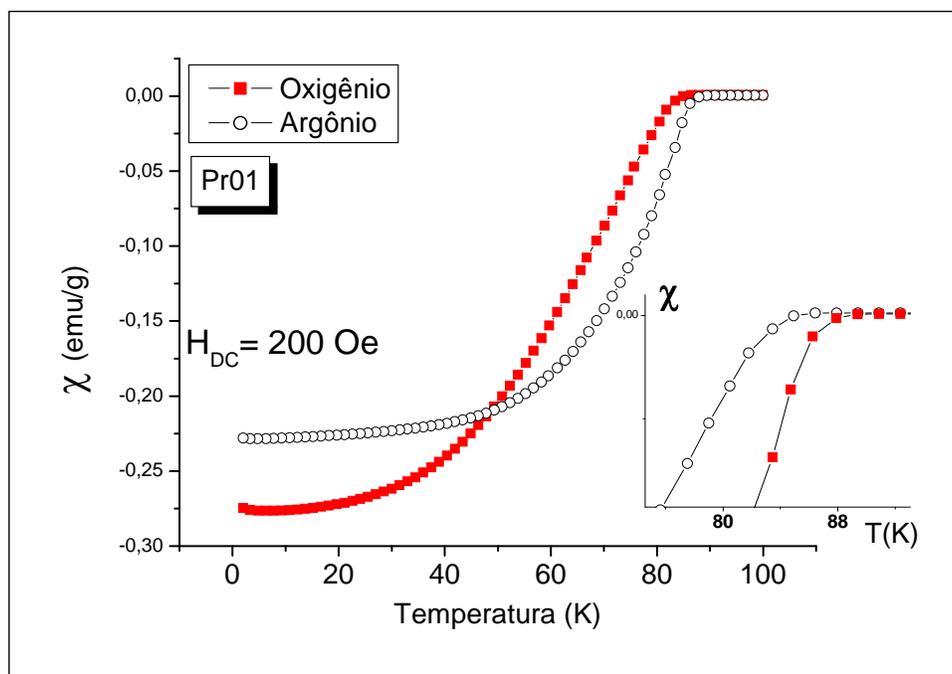


Figura 7-34 - Gráfico da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 10 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (M2). Inset: ampliação da região de transição supercondutora. $H_{DC}=200$ Oe.

Os resultados da magnetização DC em função da temperatura para as duas amostras com 10 % de Pr pode se observar na Figura 7-34, onde o comportamento é similar ao apresentado nas curvas de suscetibilidade magnética AC. Um resultado similar se obteve para as amostras com uma fração de 0,2 e 0,3 de Pr, preparadas em oxigênio e argônio, M1 e M2 respectivamente. As curvas da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura para as amostras com 20 % e 30 % de Pr podem ser observadas nas Figura 7-35 (a e b) e 7-36. A temperatura do *onset* da transição supercondutora resultou sempre maior para as amostras preparadas em argônio, chegando essa diferença a ser da ordem de 30 K para as amostras com 30 % de Pr. Os valores destas temperaturas de transição podem ser observados na Tabela 7-8. No caso da amostra com 30 % de Pr a temperatura crítica é de aproximadamente 86 K. Este é um resultado importante já que os valores reportados na literatura para amostras com 30 % de Pr (preparadas pelo método convencional) são inferiores a 60 K (para o começo da transição).

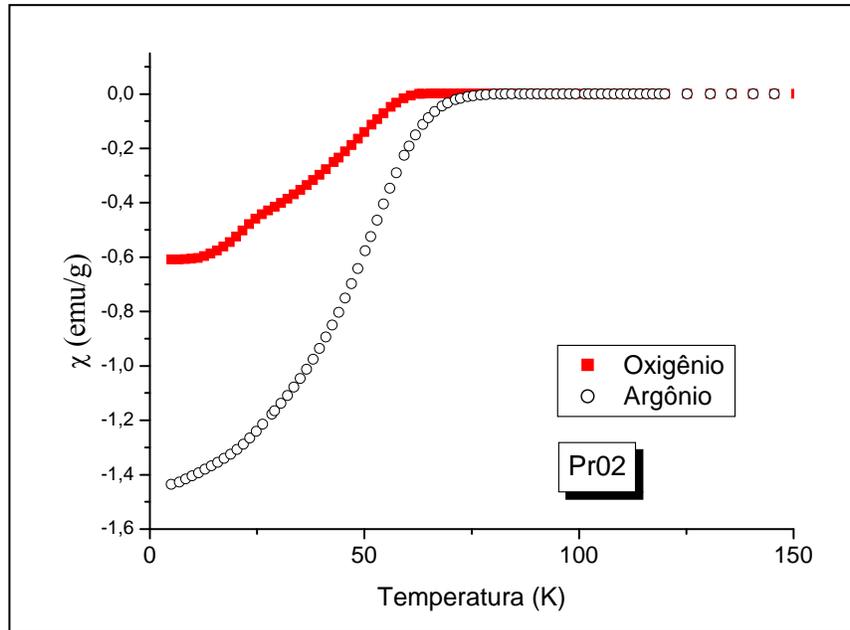


Figura 7-35 (a) - Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 20 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (Pr02-M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (Pr02-M2). $H_{DC}=200$ Oe.

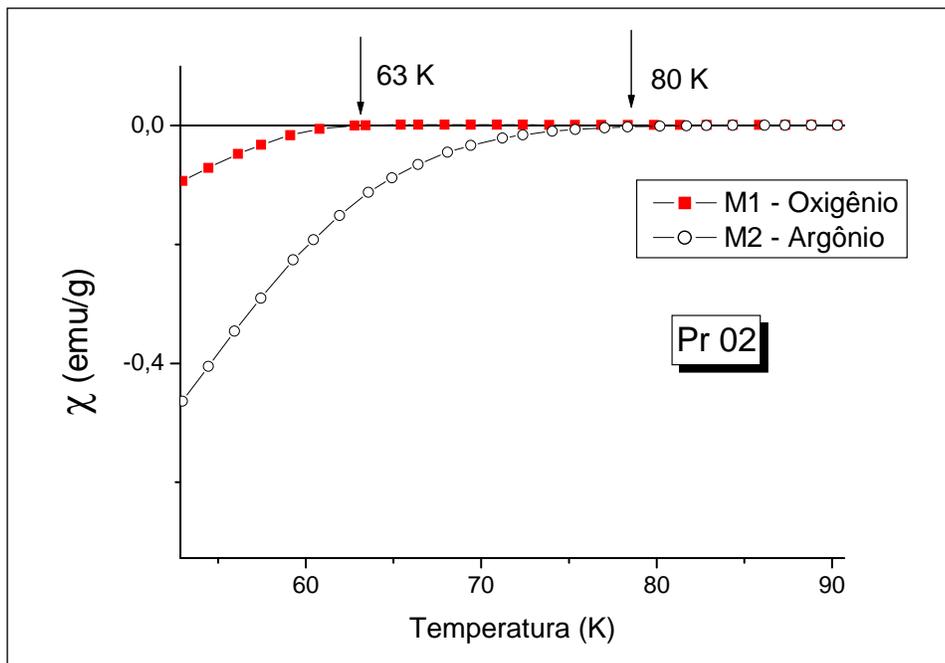


Figura 7.35 (b) - Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absolut a para duas amostras com fração de Pr de 20 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (Pr02-M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (Pr02-M2), mostrando-se a região da transição. $H_{DC}=200$ Oe.

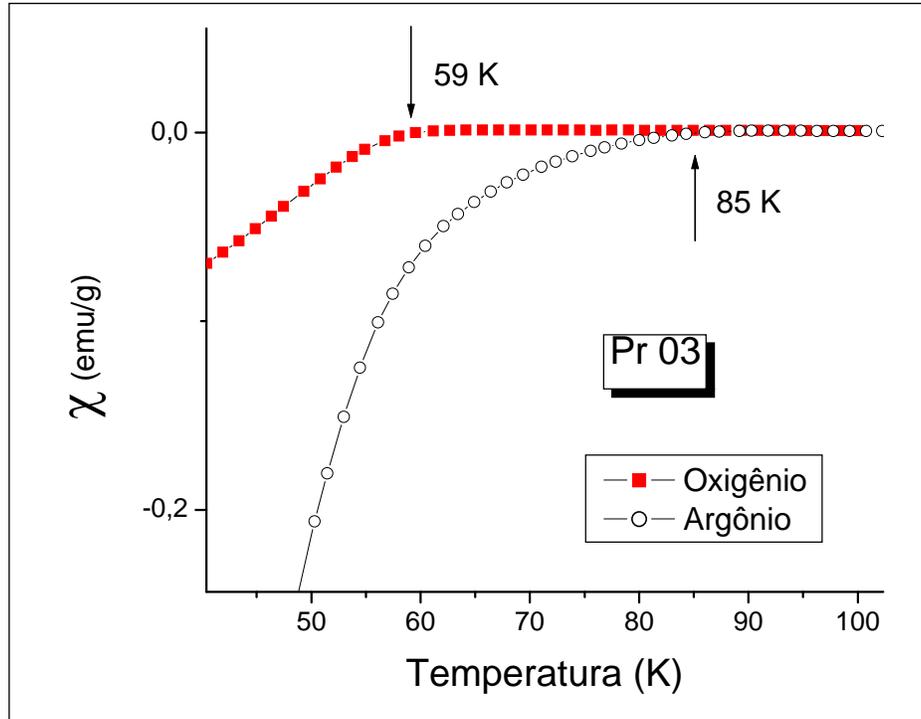


Figura 7-36 – Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 30 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a primeira (Pr03M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a segunda (Pr03M2). $H_{DC}=200$ Oe.

	O ₂	Ar
0,1	79	87
0,2	63	82
0,3	59	85

Tabela 7-8 - Comparação das temperaturas de transição para as amostras com conteúdos de Pr entre 0,1 e 0,3, sintetizadas (calcinadas e sinterizadas) em atmosfera de oxigênio e argônio, obtidas das medidas de suscetibilidade DC.

Os resultados para as amostras com 40 % de Pr, são mostrados na Figura 7-37. O começo da transição aparece claramente ao redor de 45 K para a amostra sintetizada

(calcinada e sinterizada) em oxigênio. Já para a amostra sintetizada em atmosfera de argônio, a magnetização começa a mostrar a transição supercondutora a partir da temperatura de aproximadamente 70 K, e logo tem uma mudança na declividade em 50 K, o que poderia estar associado a uma transição dupla associada à granularidade formada principalmente por contribuições intragrão e intergrão.

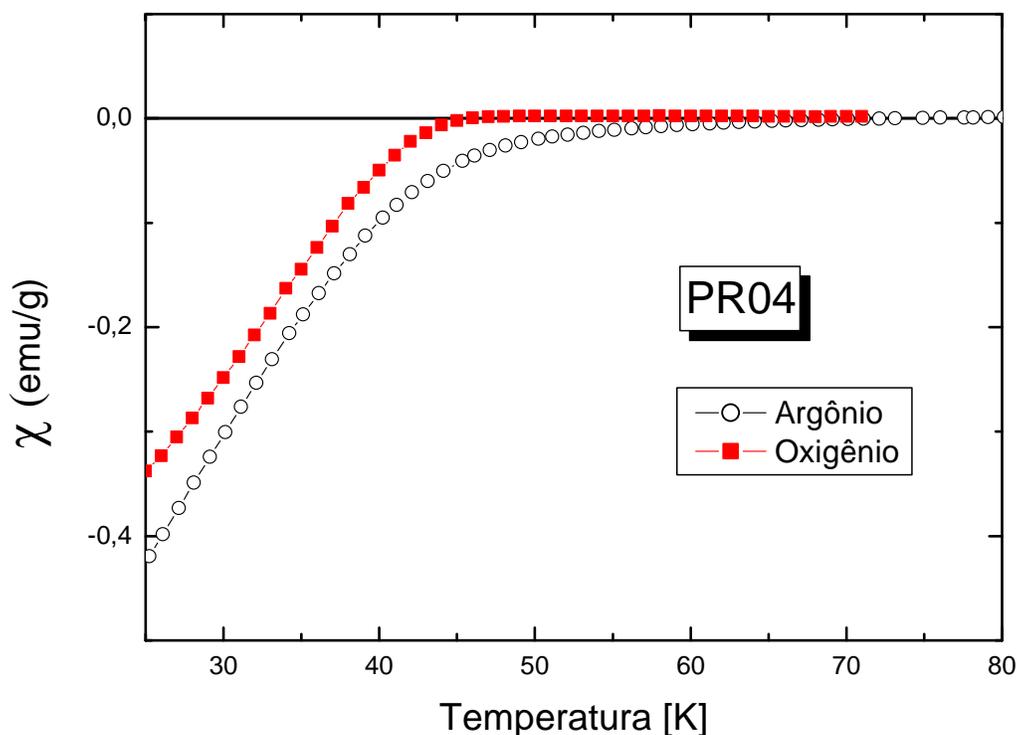


Figura 7-37 - Suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para duas amostras com fração de Pr de 40 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio a primeira (Pr04-M1), e calcinada e sinterizada sob atmosfera de oxigênio a segunda (Pr04-M2); $H_{DC} = 200$ Oe.

7.3.3 Pr05 e Pr06

Para conteúdos de Pr maiores ($Pr > 0,5$) os resultados mostraram diferenças importantes tanto na formação da fase como nas propriedades supercondutoras, dependendo da atmosfera utilizada durante a síntese. Como já foi discutido, realizar a síntese sob atmosfera de argônio melhora a formação da fase procurada, diminuindo a

presença de fases secundárias. Porém, a influência mais importante da atmosfera utilizada é nos valores dos parâmetros de rede e nas propriedades supercondutoras. Todos os resultados a seguir são para amostras com conteúdo de Pr maior que 0,5, e para amostras preparadas em atmosfera de argônio.

Para amostras com conteúdo de Pr de 60 %, resultados da literatura mostram que o material ou apresenta uma temperatura de transição muito baixa (< 20 K) ou não é supercondutor (^[14] entre outros). Todos estes resultados são encontrados para amostras sintetizadas (calcinadas e sinterizadas) sob atmosfera de oxigênio. As amostras que foram preparadas sob atmosfera de argônio, com Pr de 60 %, apresentaram uma transição supercondutora de aproximadamente 55 K, valor muito maior que qualquer um dos valores encontrados na literatura para esse mesmo conteúdo de Pr. Na Figura 7-38 se mostra a curva da susceptibilidade magnética DC em função da temperatura, onde pode se observar esta transição supercondutora. Para temperaturas acima de T_C , o material apresenta um leve comportamento paramagnético, que não é observado para amostras com conteúdos de Pr menores. Como critério para determinar o começo desta transição foi escolhida a temperatura onde aparece uma mudança clara no comportamento paramagnético, começando a diminuir o valor da magnetização (ou suscetibilidade magnética DC). Como será mostrado posteriormente, este background paramagnético aparece aumentado quando o conteúdo de Pr aumenta ainda mais. É justamente por causa desse background paramagnético que as medidas de susceptibilidade DC (ou magnetização) muitas vezes mascaram o comportamento supercondutor, sendo necessárias medidas de susceptibilidade AC ou resistividade para complementar os resultados.

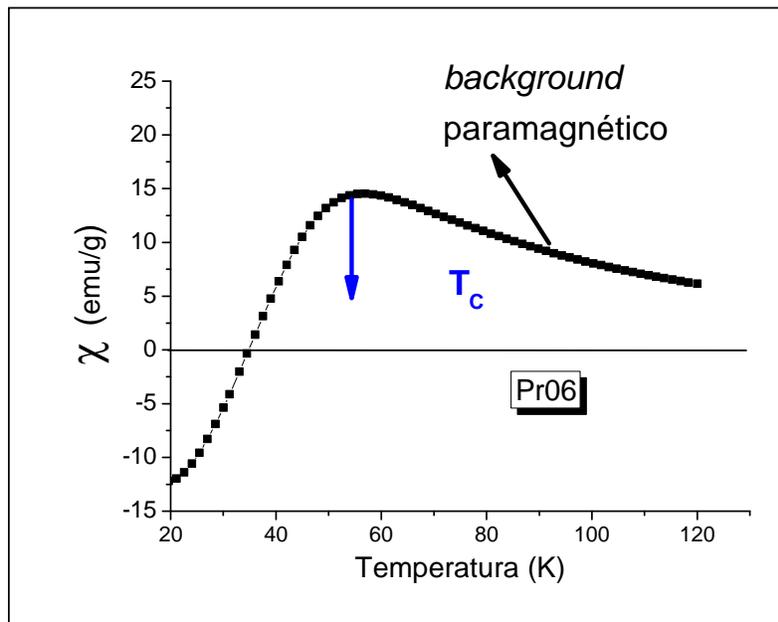


Figura 7-38 - Gráfico da suscetibilidade magnética DC em função da temperatura absoluta para amostra com fração de Pr de 60 % calcinada e sinterizada sob atmosfera de argônio (Pr06M1), $H_{DC}=200$ Oe.

Outra forma de analisar estes dados é considerar que acima de T_C o comportamento tem que ser paramagnético de acordo com a lei de Curie – Weiss:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta}$$

Realizando um ajuste dos dados por essa equação, podemos subtrair a componente paramagnética aparecendo somente a componente diamagnética, quando esta existe. Este procedimento de subtrair o *background* paramagnético do sinal total é muito usual na literatura nos trabalhos deste assunto^[20,23,65] e foi explicado na secção 2.12.2 desta Tese. Para isso, foi definido que a temperatura de começo da transição supercondutora (no caso de existir a transição) fosse menor do que 100 K. Dessa forma foi realizado o ajuste pela equação de Curie – Weiss da curva da suscetibilidade AC entre 120 K e a maior temperatura na qual foi feita a medida (geralmente temperatura ambiente). Esse processo foi realizado para todas as amostras com conteúdo de Pr maior que 50 %, como é mostrado a seguir.

Subtraindo o background para a amostra com 60 % de Pr, obtemos a curva mostrada na Figura 7-39, onde pode se observar que a temperatura de transição está em aproximadamente 82 K.

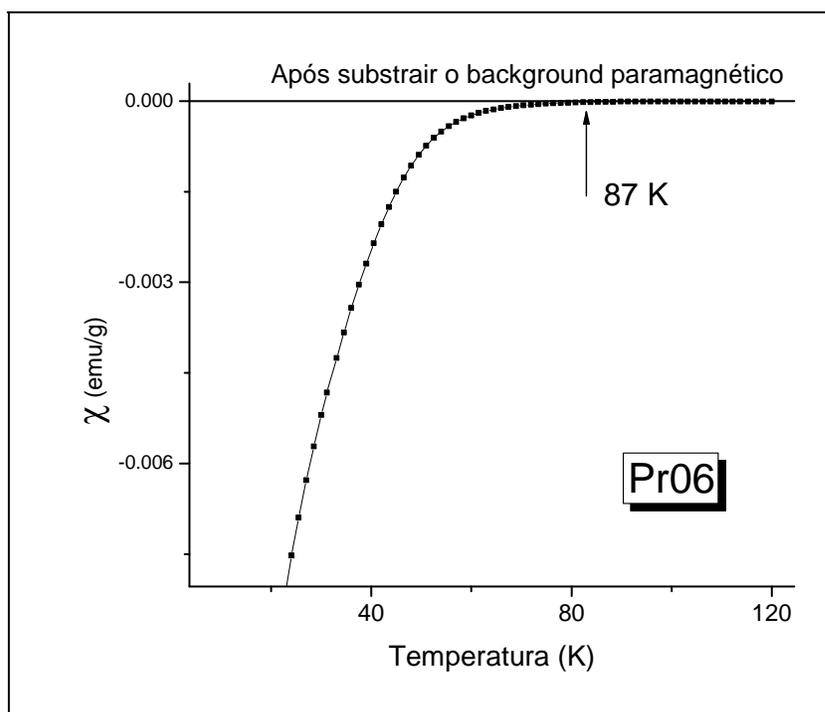


Figura 7-39 - Gráfico da suscetibilidade (DC) em função da temperatura para amostra com fração de Pr de 60 % sintetizada sob atmosfera de argônio (Pr06-M1) após subtrair background paramagnético, $H_{DC}=200$ Oe.

7.3.4 Discussão até Pr06

Encontrou-se para as amostras preparadas sob fluxo de argônio, até 60 % de Pr, uma tendência à diminuição da temperatura de transição supercondutora, como se pode observar na Figura 7-40 (na figura representamos o valor de T_C mais baixo que obtivemos para Pr06). Porém essa diminuição não chega a valores tão baixos como aqueles encontrados na

literatura em amostras preparadas em oxigênio, já que temos valores de T_C ainda muito altos para amostras com 60 % de Pr. Mostramos nesse gráfico somente as amostras com até 60 % de Pr, já que nelas é evidente a transição supercondutora obtida diretamente da medida de suscetibilidade magnética DC realizada usando o magnetometro SQUID.

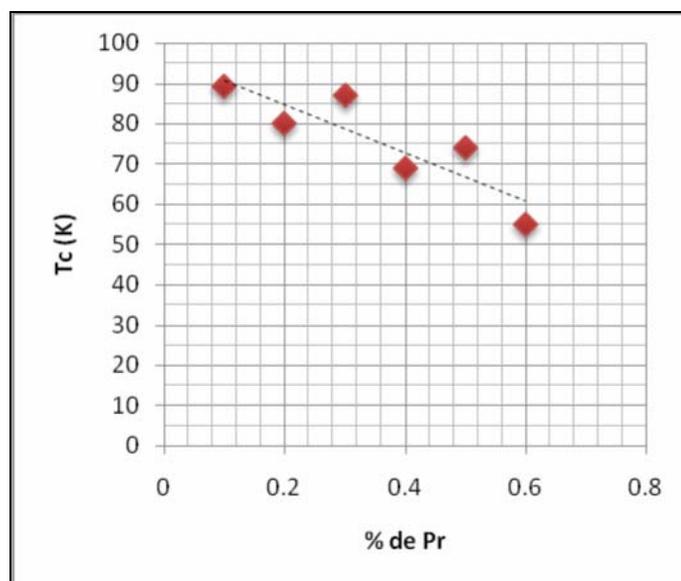


Figura 7-40 – Gráfico da temperatura de transição obtidas das medidas de suscetibilidade DC, para amostras com conteúdos de Pr até 60 % sintetizadas (calcinadas e sinterizadas) em atmosfera de argônio. A linha pontilhada é apenas um guia visual para mostrar a tendência dos pontos. A barra de erro é menor do que o tamanho do símbolo.

7.3.5 Amostras com alto conteúdo de Pr

7.3.5.1 Pr08

Para amostras com fração de Pr de 80 %, se mostra na Figura 7-41 uma curva obtida para medidas de magnetização DC, onde se observa um forte comportamento paramagnético. Porém, através de medidas de susceptibilidade magnética AC se obtém uma transição supercondutora começando a uma temperatura de aproximadamente 85 K, como pode se observar na Figura 7-42.

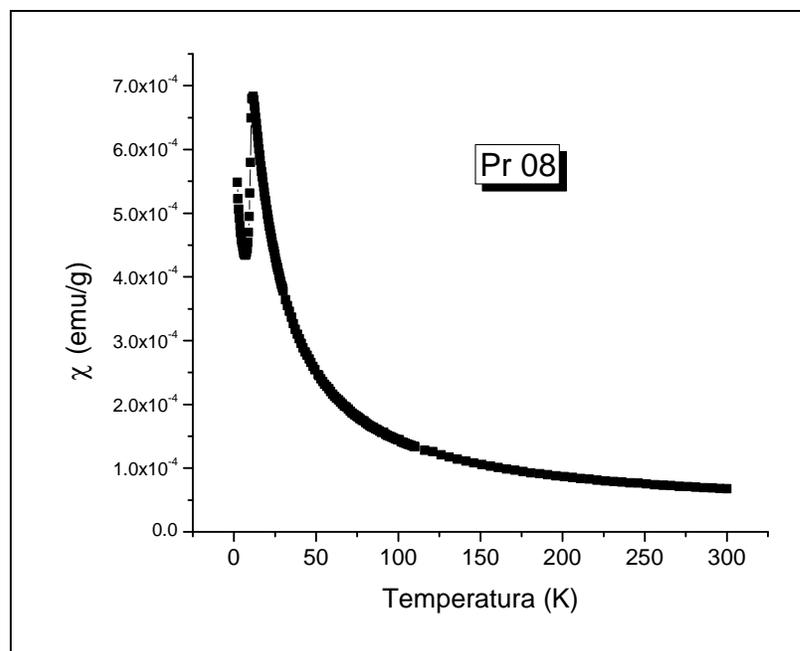


Figura 7-41 - Gráfico da suscetibilidade magnética DC para amostra a com 80 % de Pr (Pr08-M1) sintetizada (calcina e sinterizada) em atmosfera de argônio ($H_{DC}=200$ Oe).

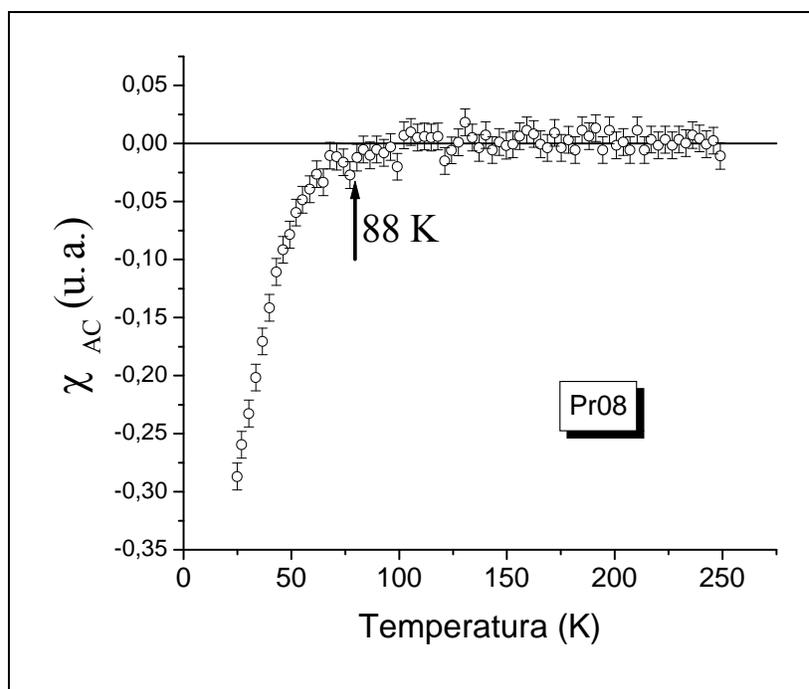


Figura 7-42 - Suscetibilidade magnética AC em função da temperatura para a amostra com 80 % de Pr, sintetizada (calcina e sinterizada) em atmosfera de argônio ($h_{AC}=0,35$ Oe, $f=42$ kHz).

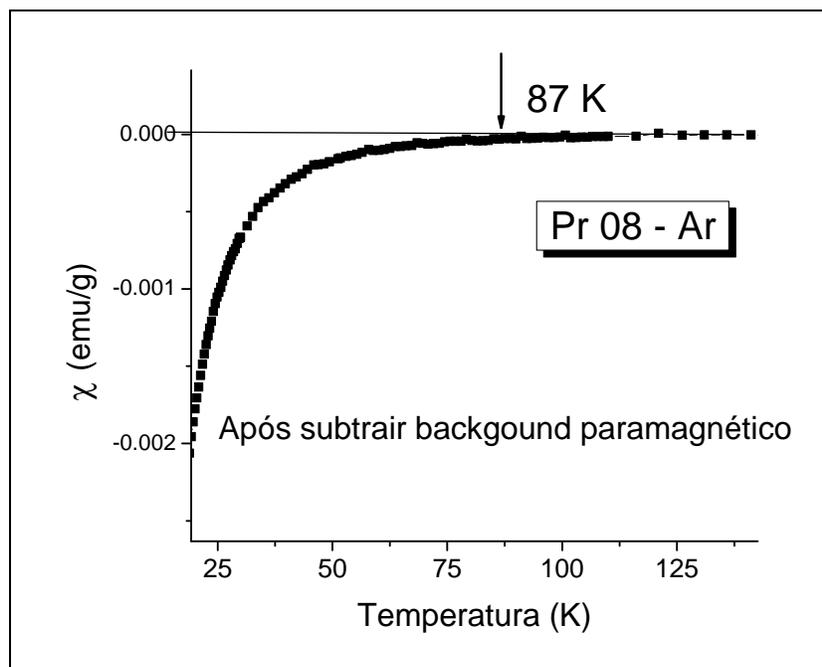


Figura 7-43 Gráfico da suscetibilidade magnética DC para a amostra com 80 % de Pr (Pr08-M1) sintetizada (calcinada e sinterizada) em atmosfera de argônio, após subtrair background paramagnético ($H_{DC}=200$ Oe).

Para interpretar este resultado, realizamos um ajuste da magnetização DC usando a lei de Curie Weiss a altas temperaturas ($T > 100$ K).

Subtraindo o background determinado pelo ajuste paramagnético, encontra-se um comportamento diamagnético para temperaturas menores a 87 K, temperatura que se corresponde com aquela obtida para medidas AC (Figura 7-42). O resultado da magnetização após subtrair o background paramagnético é mostrado na Figura 7-43. Quando comparamos as temperaturas de transição obtidas por medidas de magnetização AC e DC observamos que comumente as primeiras são levemente maiores que as segundas. É importante lembrar que a temperatura de transição depende do campo magnético aplicado, de acordo com a superfície crítica analisada na seção 2.3 e, portanto, a temperatura crítica diminui quando o valor do campo DC aplicado aumenta.

7.3.5.2 Pr09

Para a amostra com 90 % de Pr sintetizada (calcina e sinterizada) sob atmosfera de argônio, encontra-se através de medidas de suscetibilidade magnética AC a transição supercondutora começando numa temperatura de 90 K, como pode se observar na Figura 7-44.

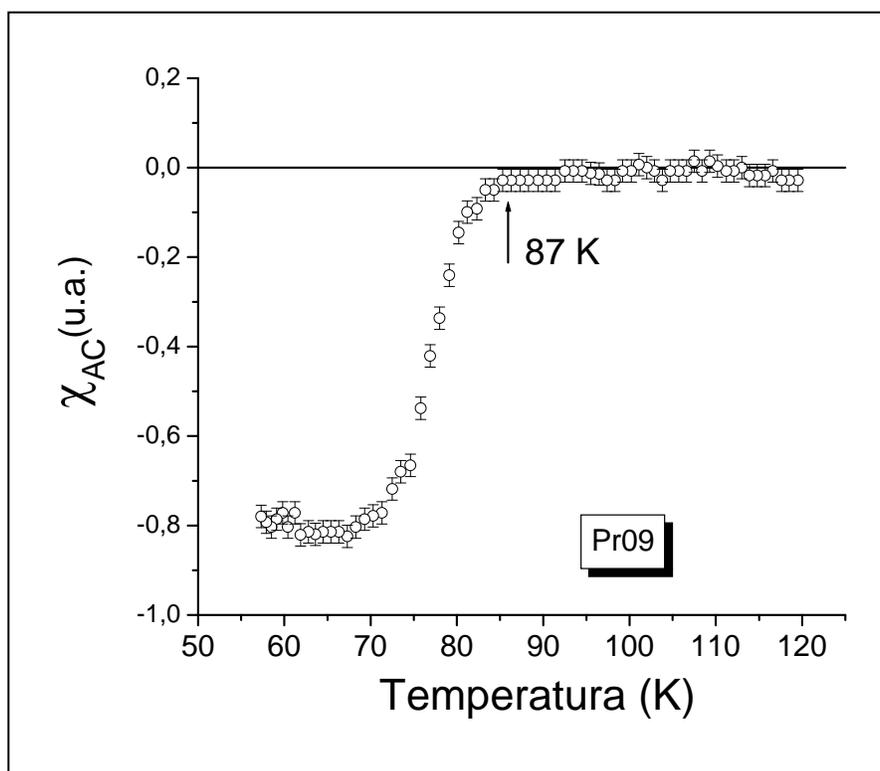


Figura 7-44 Suscetibilidade magnética AC para a amostra com 90 % de Pr – Pr09M1 (h_{AC} 0,4 Oe, $f=32$ kHz)

Para a amostra com 90 % de Pr, a curva de magnetização DC não mostra diretamente a existência de uma transição supercondutora, situação similar à encontrada na amostra com 80 % de Pr (Figura 7-43). Portanto se realizou um análise similar das curvas, encontrando que após subtrair um background paramagnético, o resultado mostra a presença da transição começando numa temperatura de 86 K (Figura 7-45).

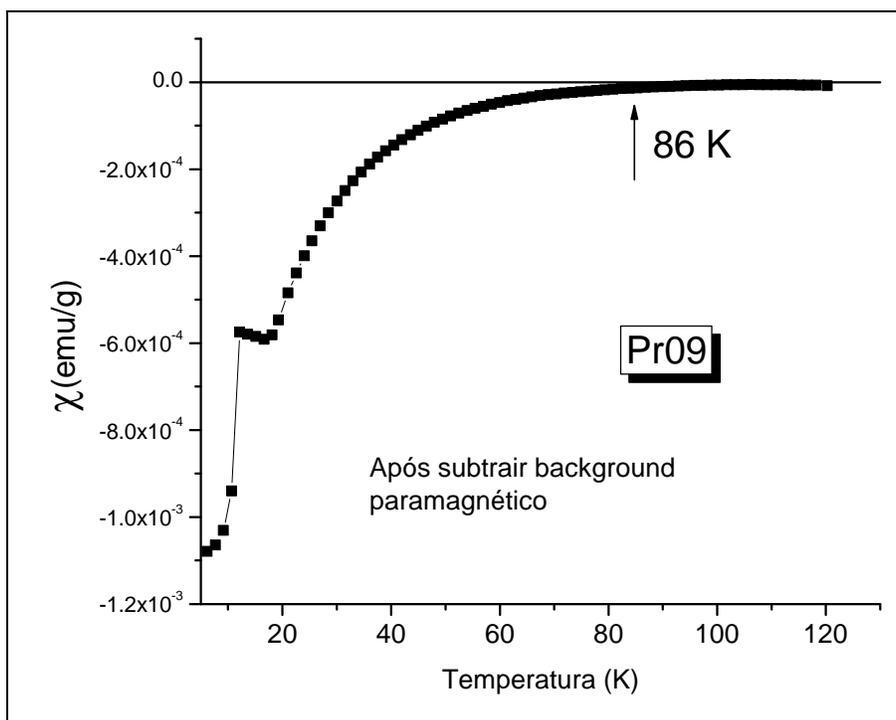


Figura 7-45 – Suscetibilidade magnética DC para a amostra com 90 % de Pr após subtrair background paramagnético. $H_{DC}=200 \text{ Oe}$.

7.3.5.3 Pr1.0

Para a amostra com 100 % de Pr, os resultados mostraram um comportamento similar às amostras de 80 % e 90 %, observando-se a transição supercondutora nas curvas de suscetibilidade magnética AC (Figura 7-47). As medidas de suscetibilidade magnética DC também mostram um comportamento supercondutor após subtrair o background paramagnético. Este resultado é mostrado na Figura 7-48.

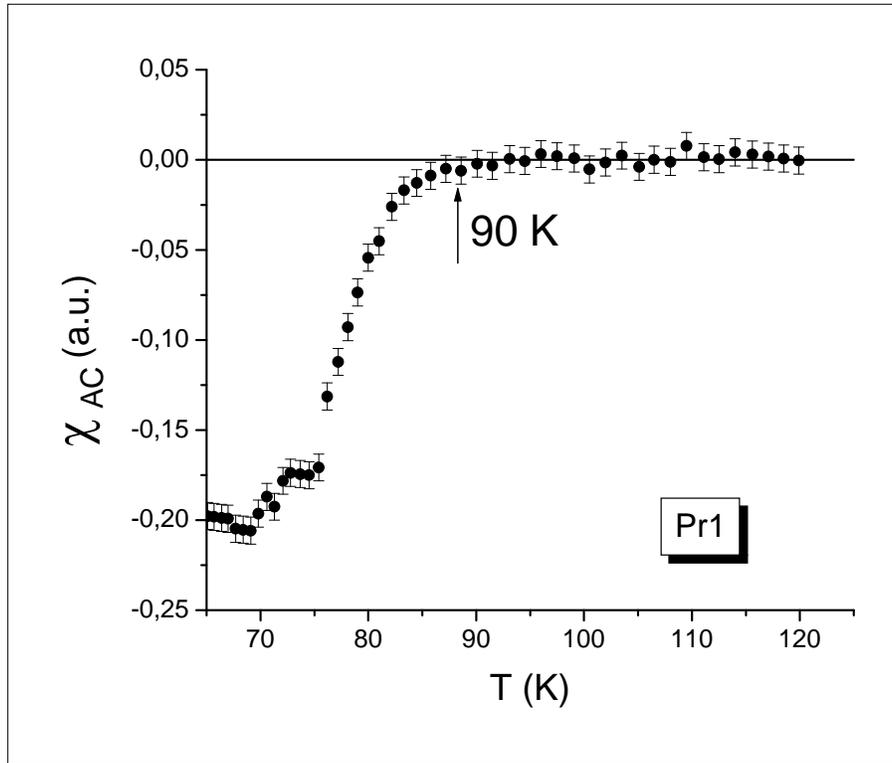


Figura 7-46 – Suscetibilidade AC para amostra com 100 % de Pr – Pr1M1 (h_{AC} 0,4 Oe, $f=32$ kHz)

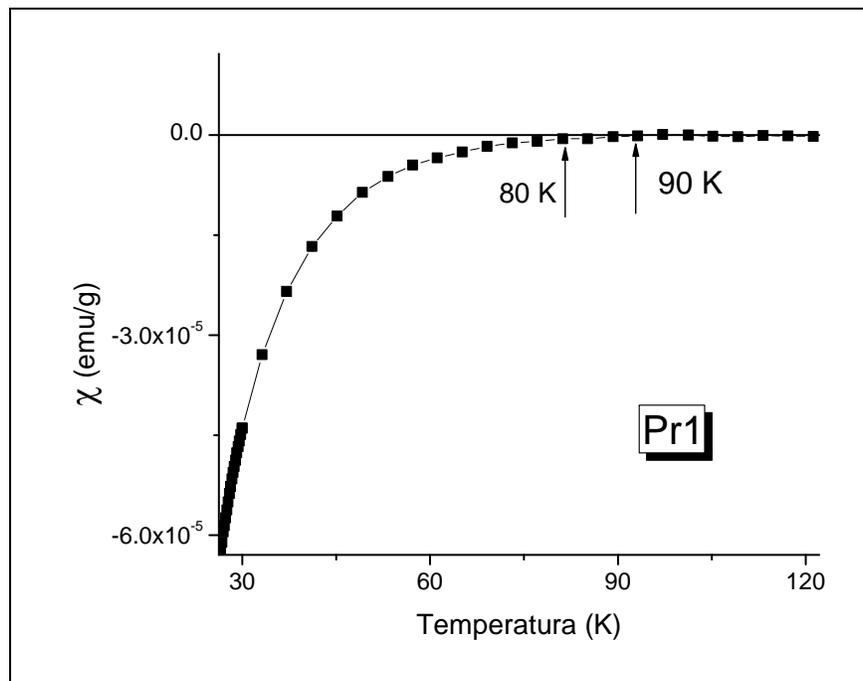


Figura 7-47 – Magnetização DC para a amostra com 100 % de Pr após subtrair o background paramagnético. $H_{DC}=20$ Oe.

A partir das medidas de EDX realizadas nas amostras com 100 % de Pr observa-se que não existe contaminação com Y, dentro dos limites de erro do equipamento (Tabela 7-9). Portanto descarta-se que a transição encontrada possa ser atribuída à existência de fases de Y-123 presentes na amostra.

Elemento	% Atômica	% Atômica	% Atômica
Cu	49,7	52,1	50,9
Ba	32,6	30,5	31,6
Pr	17,6	17,4	17,5
Y	0,0	0,0	0,0

Tabela 7-9 – Resultado da medida de EDX para amostra com 100 % de Pr mostrando a percentagem dos elementos presentes na amostra. Cada coluna corresponde a diferentes regiões sobre os grãos da amostra.

7.4 Comentários

Os resultados obtidos confirmam a existência de supercondutividade para a série toda entre o Y-123 e o Pr-123, e também que essa temperatura de transição permanece alta para os membros do extremo de alta concentração de Pr, a diferença da maioria dos trabalhos encontrados na literatura, como já foi discutido no Capítulo 3. Na Figura 7-49 temos um gráfico da temperatura crítica em função da fração de Pr da amostra, comparando todas as amostras sintetizadas (calcinadas e sinterizadas) em fluxo de argônio onde se observam estes resultados.

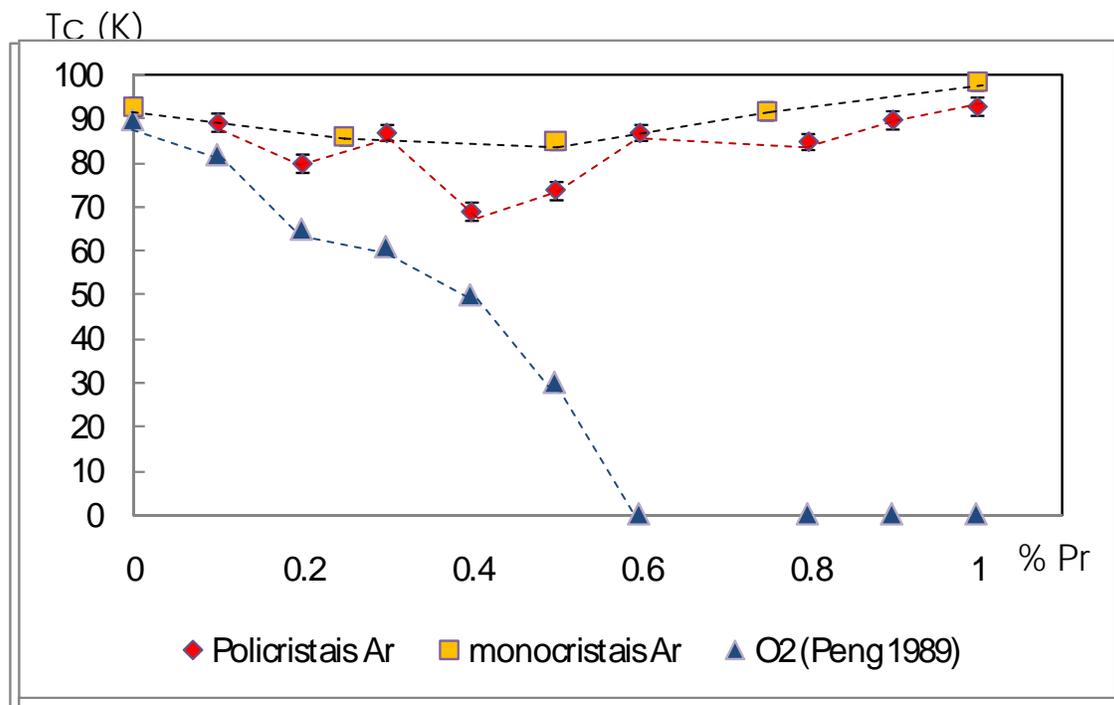


Figura 7-48 – Temperatura de transição em função da concentração de Pr, para a série de amostras sintetizadas em atmosfera de argônio.

Este resultado é inédito, já que é o primeiro estudo encontrado onde se analisa a série toda, encontrando supercondutividade para todos seus membros, e com alta temperatura de transição. É de enorme importância mencionar que estes resultados resultaram consistentes com os que foram encontrados simultaneamente em amostras monocristalinas também em nosso grupo, durante o trabalho de mestrado de Leonélio Cichetto^[105]. Um gráfico da temperatura crítica em função da concentração de Pr para estes monocristais é mostrada na Figura 7-49. Isto confirma, sem dúvidas, que o Pr-123 quando preparado sob as condições certas é supercondutor, e que a série toda de PrY-123 é também supercondutora. Porém a fração supercondutora da amostra diminui quando a fração de Pr é alto. Isso pode refletir que mesmo tendo melhorado as condições de síntese, ainda é possível melhorar a rota para obter amostras com uma fração supercondutora maior, tentando mudar os outros parâmetros que influenciam no resultado final. Essa melhora desta rota química, tanto para monocristais quanto para policristais é um dos objetivos

principais de um novo projeto em andamento no GMD, sob responsabilidade do aluno Leonélio Cichetto, quem recentemente iniciou o seu doutoramento.

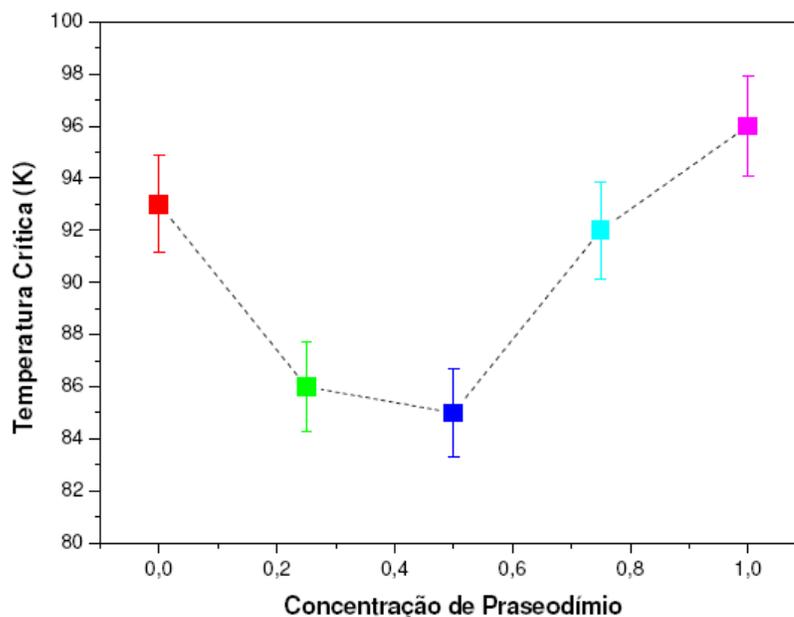


Figura 7-49 – Temperatura crítica (T_C) vs. concentração de Pr (x), para monocristais de YPr-123, obtidos pelo L. Cichetto ^[105].

7.5 Parâmetros estruturais

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos para os parâmetros de rede das diferentes amostras, já no contexto dos resultados para as medidas de caracterização para a transição supercondutora. Serão analisados especificamente os valores obtidos para a distorção ortorrômbica, e para o eixo c , em relação aos valores encontrados na literatura.

Na literatura se encontram resultados diferentes para a distorção ortorrômbica da célula unitária, dependendo da fração de Pr. Em amostras preparadas pelos métodos convencionais (reação estado sólido e síntese em atmosfera de oxigênio), a simetria é sempre ortorrômbica para baixos valores da fração de Pr. Para alguns autores, a distorção começa a diminuir quando a concentração de Pr aumenta. A partir de 90 % de Pr, a simetria

é completamente tetragonal, e desde aproximadamente 60 % de Pr o material perde completamente as propriedades supercondutoras^[14]. Já outros autores encontram que a simetria ortorrômbica se mantém para altos conteúdos de Pr, só diminuindo levemente no extremo $x=1$ ^[45]. É importante lembrar que, como já foi discutido na secção 3.2, o Re-123 pode ter tanto simetria tetragonal como ortorrômbica, sendo que somente nesta última é supercondutor.

Para as amostras que foram preparadas (calcinadas e sinterizadas) em argônio, nossos resultados mostraram que a supercondutividade é mantida para frações de Pr entre 0,5 e 1,0. Observando os resultados para os parâmetros estruturais, encontramos que a simetria ortorrômbica (calculada como $(a-b)/(a+b)$) também é mantida para todas as frações de Pr, inclusive o valor da distorção aumenta quando a concentração de Pr aumenta até 0,6. Na Figura 7-50 se mostra o gráfico da distorção ortorrômbica para diferentes valores de Pr, comparando os resultados obtidos nas amostras preparadas neste trabalho (sintetizadas em argônio), e dados encontrados por Peng *et al.*^[14] em amostras calcinadas e sinterizadas em oxigênio. Podemos observar nessa figura, que nas amostras estudadas por Peng, a distorção ortorrômbica diminui com a fração de Pr, sendo que para concentrações de Pr maiores que 90 %, a simetria é tetragonal. A ordem de magnitude da distorção para concentrações baixas de Pr nas amostras preparadas em atmosfera de argônio são em ordem de grandeza muito similares às encontradas por outros autores^{[14],[45]}. Os valores dos parâmetros de rede obtidos neste trabalho para a amostra com 10 % de Pr preparada em oxigênio, foram 3,8315 e 3,877 para a e b respectivamente. De aqui que nestas amostras a distorção ortorrômbica seja da ordem de 10^{-3} .

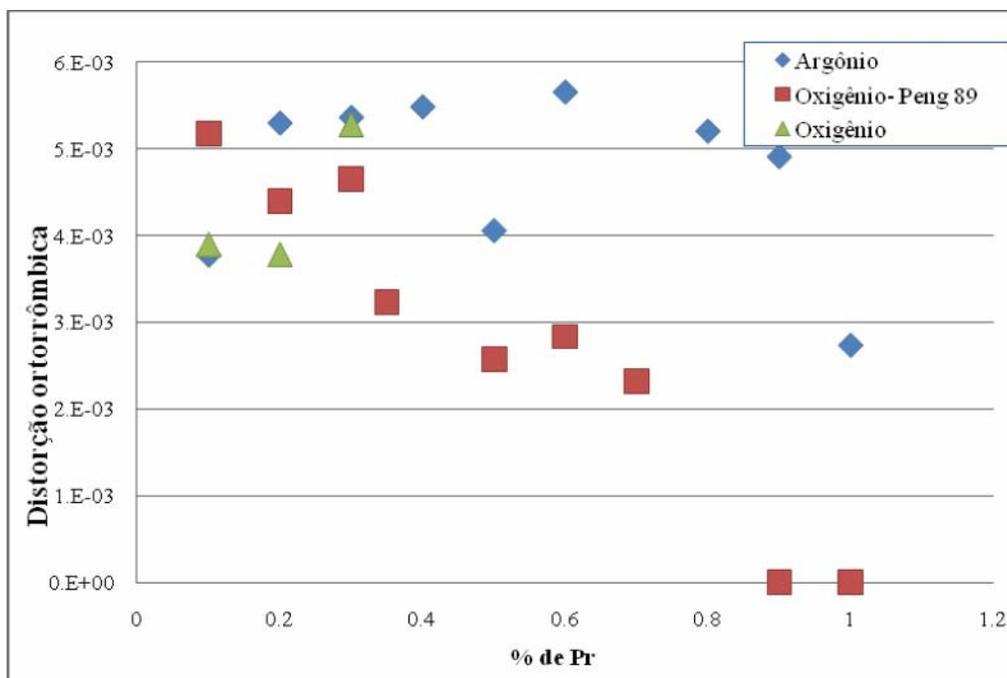


Figura 7-50 - Distorção ortorrômbica para as amostras sintetizadas em argônio (comparação com resultados da literatura para amostras sintetizadas em oxigênio).

Portanto os nossos resultados estão indicando que uma calcinação e sinterização sob atmosfera de argônio, estão influenciando em melhorar a formação da fase e, além disso, em produzir amostras com maior simetria ortorrômbica. Lembremos que as amostras da família Y-123 são supercondutoras somente quando tem simetria ortorrômbica e não quando tem simetria tetragonal. Este resultado estaria explicando porquê somente as amostras sintetizadas em argônio apresentam supercondutividade a altas temperaturas ainda para altas frações de Pr.

Também, foram comparados os valores do parâmetro de rede c , para as amostras calcinadas e sinterizadas em diferentes condições, junto com os resultados encontrados na literatura^[14], como se mostra na Figura 7-51. Pode observar-se que o valor para o eixo c , nas amostras com alta concentração de Pr (e que resultaram supercondutoras) é maior que o reportado para amostras preparadas em oxigênio não supercondutoras. Isto é consistente com o estabelecido por Blackstead *et al.*^[71], quem encontra que as amostras não supercondutoras se caracterizam por ter um parâmetro de rede c menor que aquelas supercondutoras.

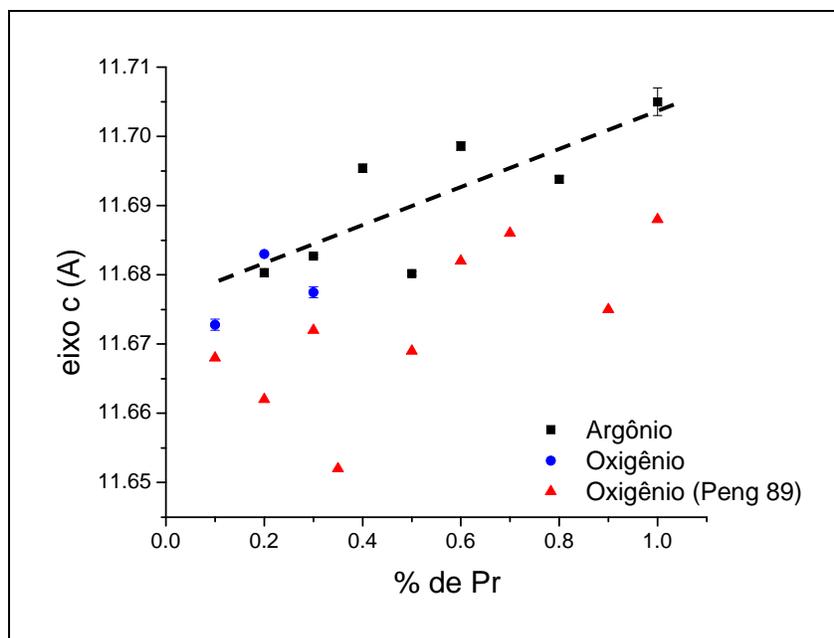


Figura 7-51 - Parâmetro de rede c em função da concentração de Pr para as amostras preparadas (calcinadas e sinterizadas) em atmosfera de argônio em comparação com as amostras preparadas em oxigênio e valores da literatura obtidos da ref.[14]. A barra de erro é menor que o símbolo para a maioria das amostras. A linha pontilhada é apenas um guia visual que mostra a tendência do valor do parâmetro de rede c das amostras preparadas em argônio.

Outro fator a ser analisado é a ocupação do sítio O5. Como foi discutido no Capítulo 3, uma característica associada com a ocupação do Pr nos sítios do Ba, estaria dada pela ocupação dos sítios O5 pelos oxigênios. Esta ocupação do Pr^{+3} nos sítios do Ba^{+2} produziria uma reacomodação dos oxigênios para manter o balanço de cargas, dos sítios das cadeias para os sítios chamados de anti-cadeias (O5). Segundo os resultados obtidos neste trabalho, não encontramos uma relação direta entre % de Pr e fator de ocupação deste sítio. Por exemplo, as amostras com 50 %, 80 % e 100 % de Pr têm ocupação do sítio O5, de 3,2 %, 14 % e 9,6 % respectivamente, enquanto que nas outras amostras o sítio tem ocupação nula. Segundo estes resultados o fator de ocupação deste sítio não estaria influenciando diretamente (até os valores de ocupação que foram obtidos) a destruição da supercondutividade, mas poderia influenciar diminuindo a fração supercondutora.

7.6 Transição magnética de baixa temperatura

Também foi analisada a existência de uma transição magnética a temperaturas menores do que a da transição supercondutora, para as amostras preparadas em argônio. Para as amostras com conteúdos de Pr até 0,2 não se observou desvio do comportamento diamagnético até as temperaturas em que foram realizadas as medidas (2 K). Já as amostras com 30 % e 40 % de Pr mostraram uma pequena mudança na magnetização a temperaturas de entre 4 K e 5 K (somente é possível observar o começo da transição já que a temperatura da mesma se encontra no limite do equipamento). Na Figura 7-52 mostramos os resultados da suscetibilidade magnética DC para estas amostras, obtidos através do uso de magnetometro SQUID.

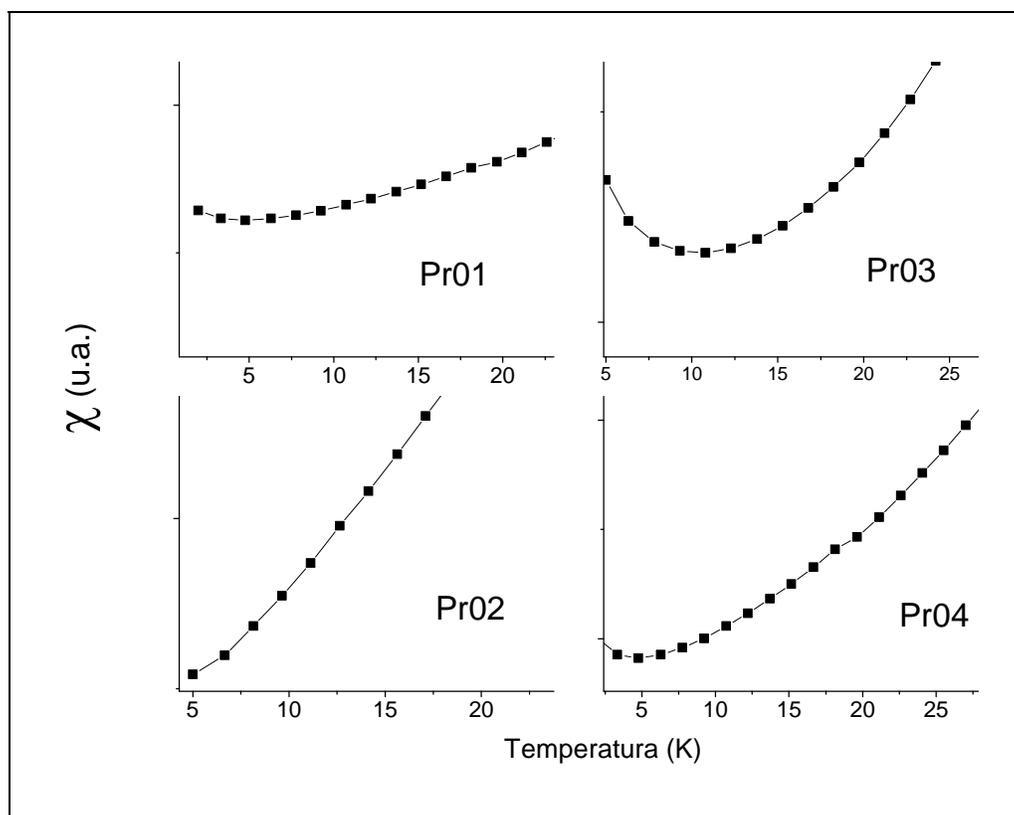


Figura 7-52 – Suscetibilidade magnética DC para as amostras com 10, 20, 30 e 40 % de Pr, sintetizadas (calcinadas e sinterizadas) em argônio, mostrando a região de baixas temperaturas, onde foi verificada a existência de uma transição antiferromagnética.

Um resultado importante que foi verificado nas medidas de magnetização DC realizadas em todas as amostras com fração de Pr maior que 0,5 é a presença de uma transição possivelmente antiferromagnética com temperatura de Neél, T_N , entre 11 K e 17 K. Esta transição foi previamente reportada^[25,63,65] em amostras de Pr-123 (Pr=100 %), sendo uma das características que diferencia o Pr-123 dos outros membros da família Re-123, já que a temperatura de Neel é uma ordem maior. Estes resultados se mostram nas Figuras 7-53 até 7-56. Em algumas das amostras se observam duas transições, uma em torno de 17 K e outra em 10 K. Na Figura 7-57 se mostra a temperatura da transição de baixas temperaturas, em função da porcentagem de Pr da amostra. Neste gráfico, quando a magnetização da amostra apresentava duas mudanças no seu comportamento, se escolheu a de temperatura mais alta.

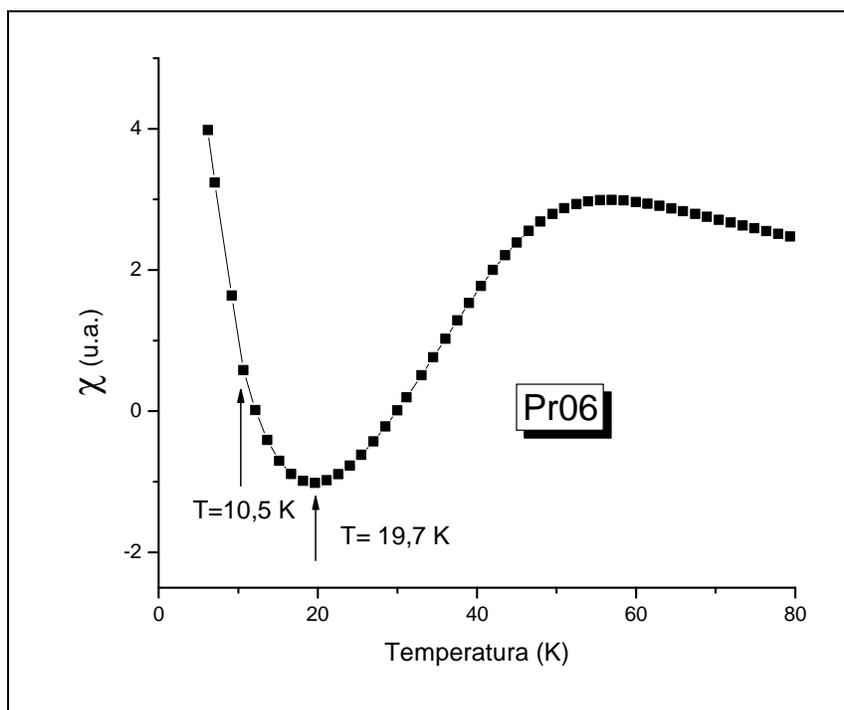


Figura 7-53 – Suscetibilidade magnética DC vs. temperatura para amostra com 60 % de Pr.

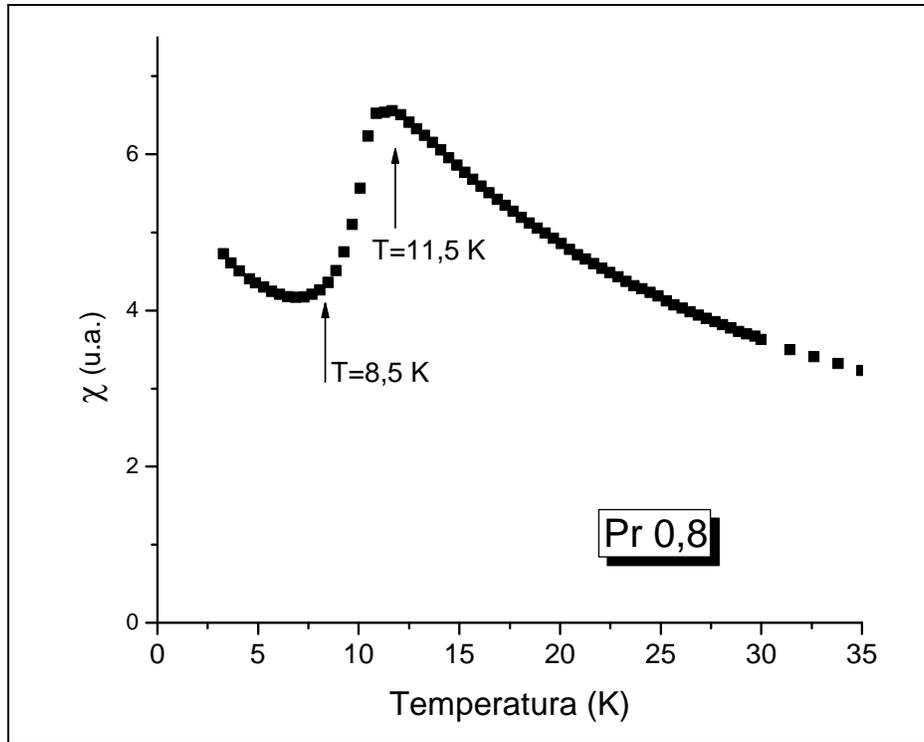


Figura 7-54– Suscetibilidade magnética DC vs. temperatura para amostra com 80 % de Pr

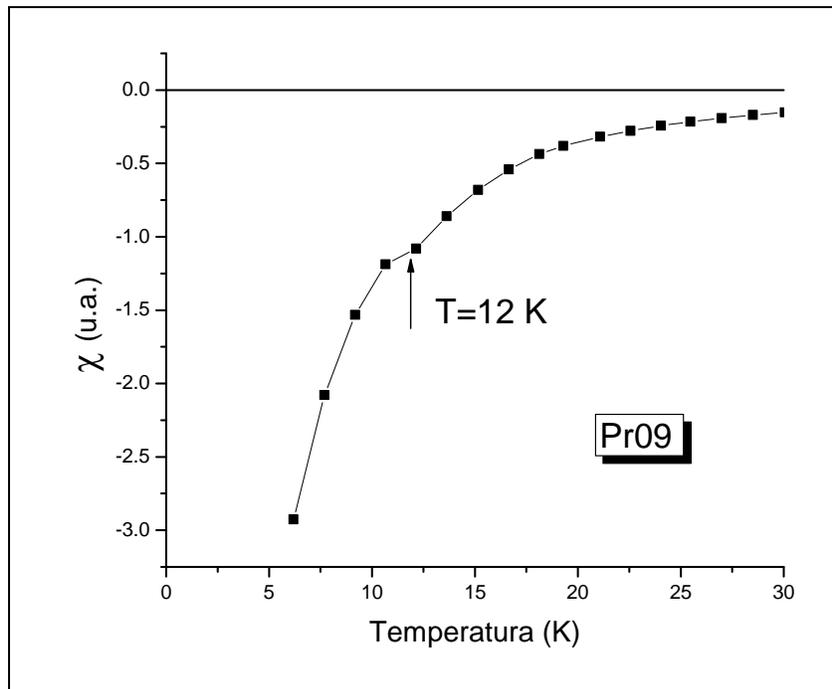


Figura 7-55 – Suscetibilidade magnética DC vs. temperatura para amostra com 90 % de Pr, após subtrair background paramagnético, mostrando somente a região de baixas temperaturas. $H_{DC}=200$ Oe.

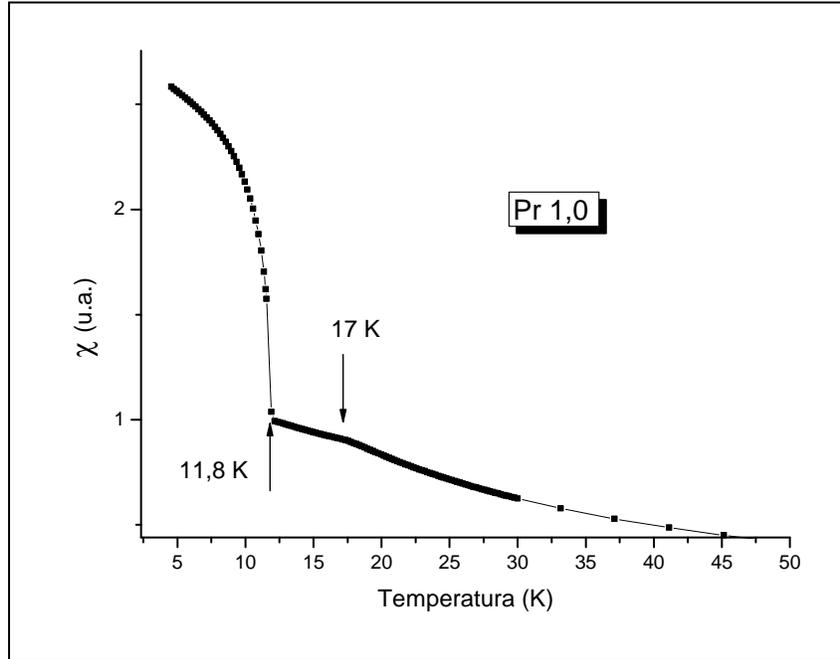


Figura 7-56 – Suscetibilidade magnética DC vs. temperatura para amostra com 100 % de Pr.

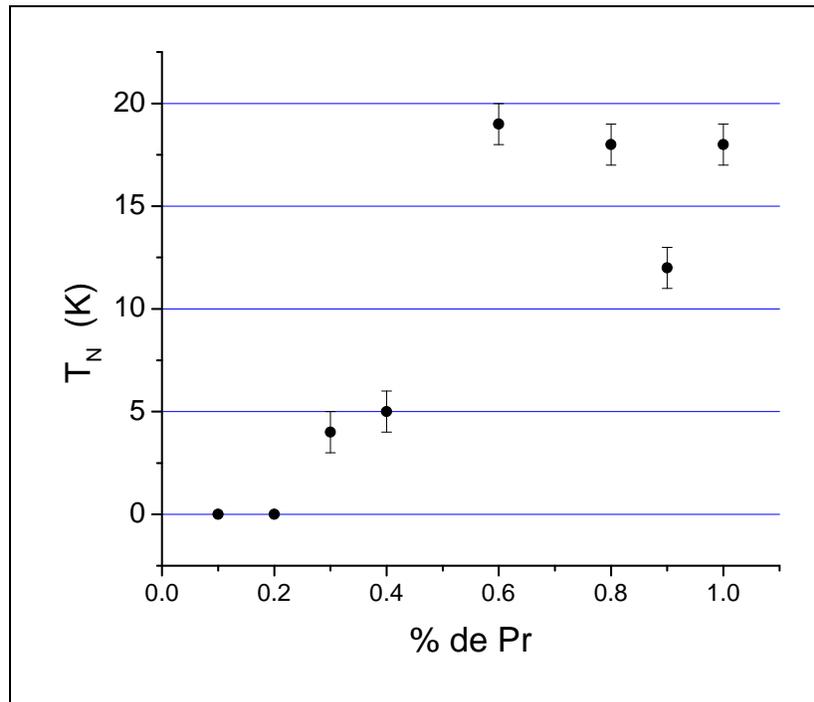


Figura 7-57 – Temperatura da transição antiferromagnética, ou temperatura de Néel, T_N , a baixas temperaturas em função da concentração de Pr.

Além disso, se observa uma forte irreversibilidade a baixas temperaturas para a amostra de Pr-123 quando realizadas as medidas num ciclo de aquecimento e esfriamento da amostra. Esse resultado, obtido num magnetometro SQUID, pode ser observado na Figura 7-58.

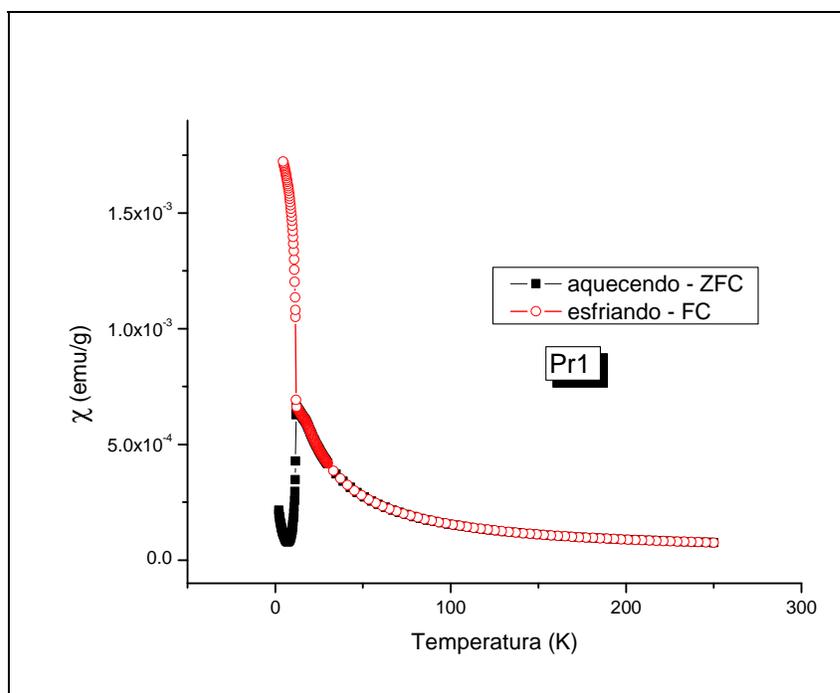


Figura 7-58 – Gráfico da magnetização DC para a amostra Pr1M1, num ciclo completo de aquecimento-esfriamento (ZFC-FC). $H_{DC} = 20$ Oe.

Estes resultados devem ser analisados em futuros trabalhos estudando, por exemplo, a dependência desta transição com o campo magnético aplicado, e realizando medidas de $M(H)$.

7.7 Medidas de XPS

A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo ($P \cong 1 \times 10^{-9}$ Torr), empregando-se a radiação $K\alpha$ do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1356,6 eV e potência de 45 W. Estas medidas foram realizadas no DEMA/UFSCar, num Espectrômetro de fotoelétrons Kratos Analytical, modelo XSAM HS.

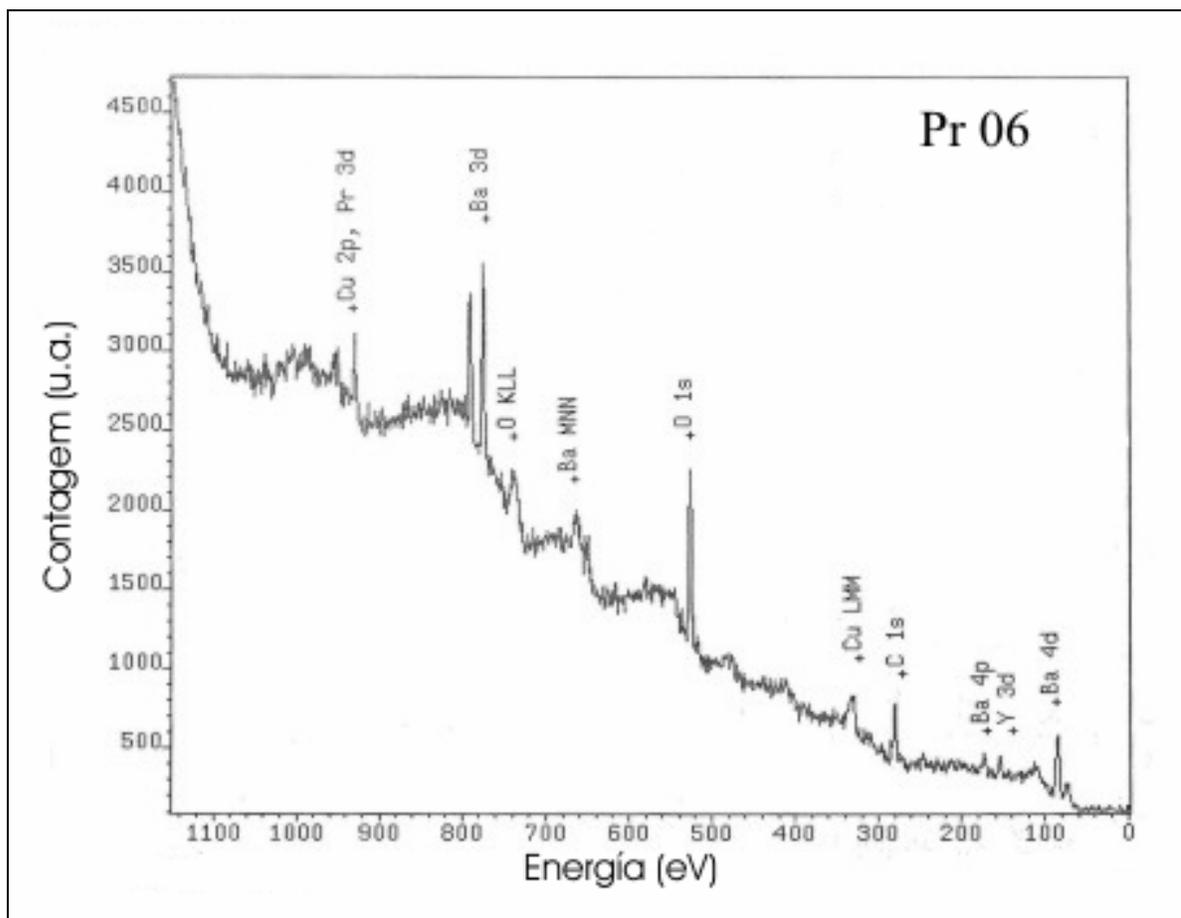


Figura 7-59 Espectro total de XPS para amostra Pr06M1.

A forma geral dos espectros é muito similar para todas as amostras, sendo mostrado na Figura 7-59 o resultante para uma amostra com 60 % de Pr (Pr06M1).

Se analisaram em detalhe as regiões correspondentes aos orbitais O 1s (520 a 540 eV), Ba 3d(770 eV a 820 eV) e aos Cu 2p e Pr 3d (920 eV a 980 eV).

Posição do pico do Ba – A posição do pico principal do Ba permanece constante independentemente do conteúdo de Pr (Figura 7-60). As posições correspondentes aos picos do Ba são similares às obtidas por Lisboa-Filho *et al.*^[25,65] em amostras de Pr-123 supercondutoras.

Referencias anteriores^[106,107] que estudaram a posição deste pico, na série de amostras onde T_C diminui com o aumento de Pr, encontraram que a posição aumenta significativamente com o conteúdo de Pr. Isto é atribuído pelos autores desses trabalhos à localização dos buracos de condução nos sítios do Ba, o que seria responsável pela perda da supercondutividade. Então nossos resultados são consistentes enquanto a encontrar que o pico do Ba não muda de posição quando aumenta o conteúdo de Pr, e que essas amostras são todas supercondutoras.

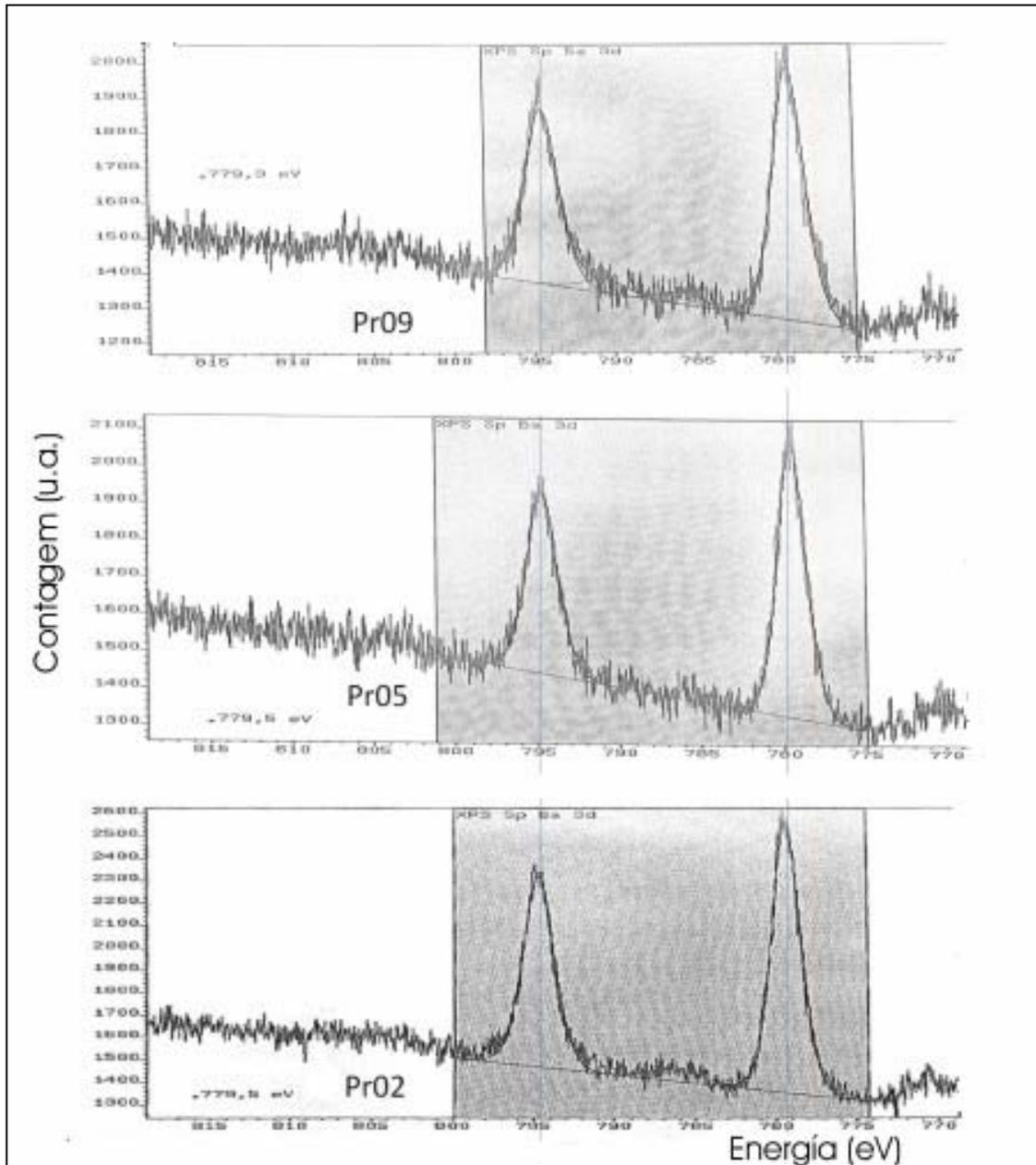


Figura 7-60 – Comparação dos espectros do Ba 3d para as amostras com 90 %, 50 % e 20 % de Pr sintetizadas em atmosfera de argônio.

Posição do pico do Pr e do Cu

Há uma importante superposição dos espectros de Pr 3*d* e Cu 2*p* que dificulta a separação das componentes de cada elemento (Figura 7-61).

Mesmo assim, podemos realizar uma análise do Pr nestas amostras. Segundo Khaled^[108], os picos correspondentes à valência +4 do Pr estão localizados em 930 eV e 966 eV. Nos espectros destas amostras não encontramos picos nessas posições pelo que estes resultados indicariam que a valência do Pr nestas amostras seria majoritariamente +3. Este resultado também é consistente com a aparição de supercondutividade nas nossas amostras.

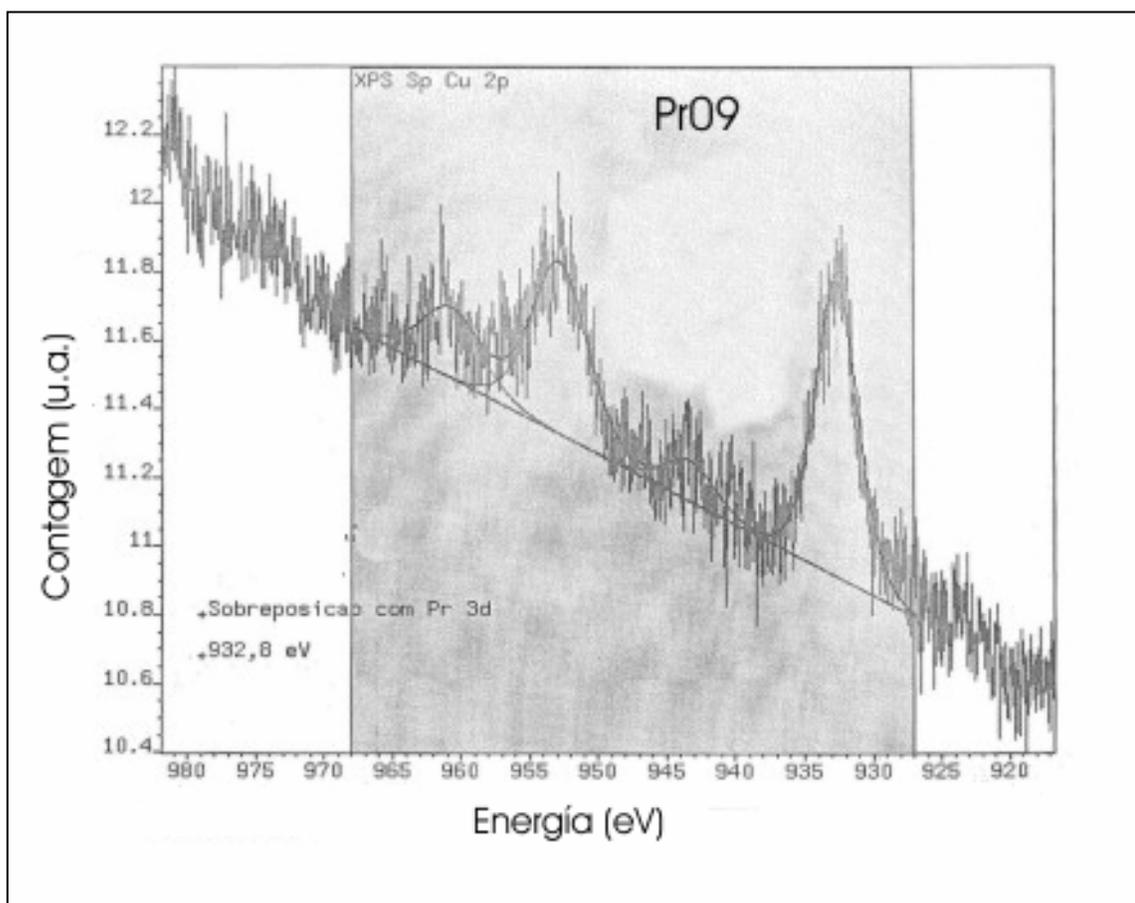


Figura 7-61 – Espectro do Cu 2*p* (com superposição dos picos do Pr 3*d*) para amostra com 90 % de Pr preparada em atmosfera de argônio.

Posição do pico do O

Os componentes de O 1s com menor energia de ligação aparecem na faixa de 528,4 a 530,0 eV, dependendo da amostra. Na Figura 7-62 se mostra o espectro do O 1s para a amostra com 90 % de Pr, preparada em atmosfera de argônio. Um pico aparece na região de 533 eV para algumas das amostras. Este último pico poderia estar associado à contaminação devido à contaminação de hidrocarbonetos adventícios nas superfícies; mais ainda, foi usada uma fita dupla-face polimérica para fixar as amostras em pó, que apresentou picos de C, O e Si.

Segundo a literatura^[109,110], diferentes estruturas de Y-123 apresentam diferentes valores para O 1s. Alguns valores de referência para o Y-123 tomados da literatura indicam um pico de maior intensidade situado em 529,0 eV e um segundo pico em 539,6 eV^[111]. Nesse trabalho, Weaver *et al.* relacionam o pico de menor energia com os oxigênios localizados nos planos CuO₂ e o pico de maior energia aos oxigênios nas cadeias. Estes autores também reporta a aparição de um pico de pequena intensidade a uma energia maior que os outros dois, devida a possível contaminação da superfície da amostra.

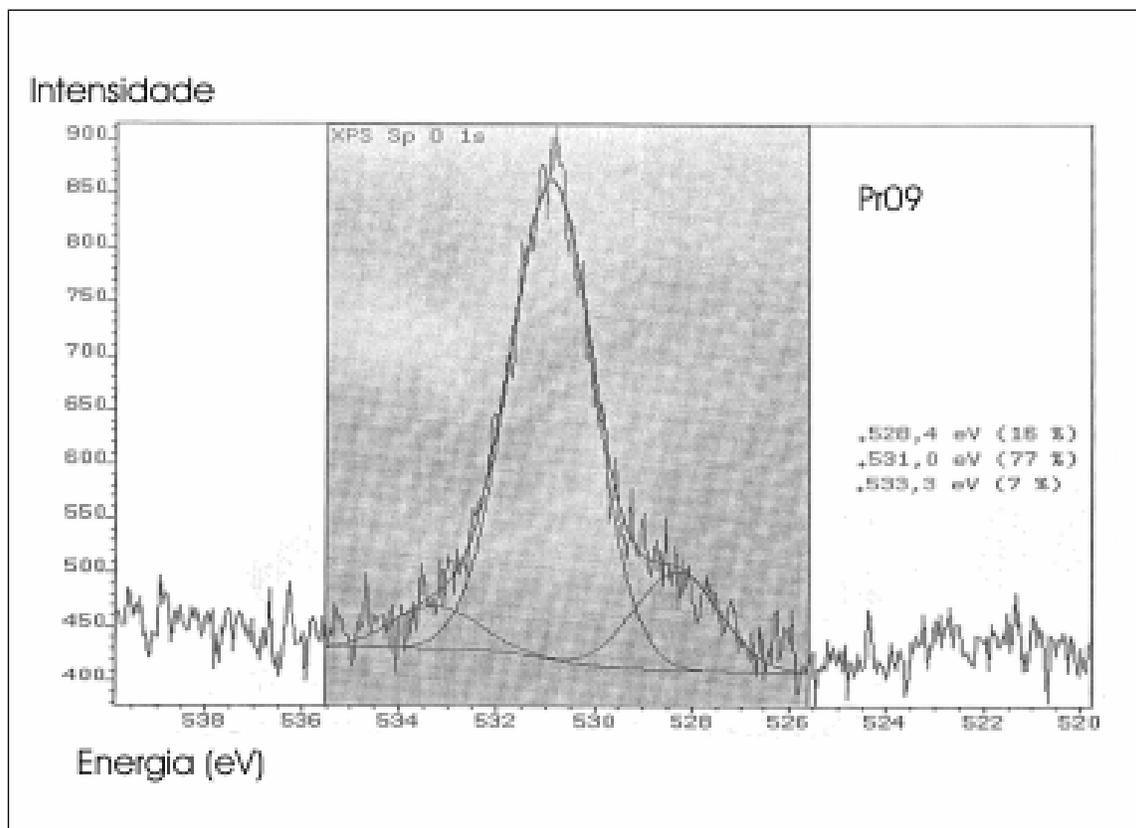


Figura 7-62 – Espectro correspondente à região do pico 1s do O, para amostra com 90 % de Pr, preparada em atmosfera de argônio.

7.8 Curvas I×V

7.8.1 Descrição das medidas e resultados gerais

Realizaram-se medidas de voltagem/corrente aplicada usando o método de quatro terminais, descrito no Capítulo 5. Este estudo foi realizado somente em algumas amostras com baixo conteúdo de Pr, como uma primeira aproximação ao assunto. Por tanto se escolheram as amostras com 10 % e com 30 % de Pr (Pr01-M1 e Pr03-M1), assim como

uma amostra de Y-123 preparada pelo mesmo método que todas as outras amostras, e sintetizada sob fluxo de oxigênio.

Trabalhou-se num intervalo de temperatura pequeno, perto da temperatura de transição determinada pelas medidas magnéticas. Utilizamos uma corrente DC variando num intervalo entre 0 e 1 mA. A voltagem foi medida usando um nanovoltímetro de alta precisão (Keithley - 2182) e a temperatura foi mantida constante durante cada medida com uma precisão de 0,1 K.

Na região de temperaturas onde as amostras não são supercondutoras, encontrou-se um comportamento linear, de acordo com a Lei de Ohm, $V=RI$, enquanto que para temperaturas menores à de transição o comportamento é claramente não linear, onde:

$$V = R(I - I_c)^{a(T)} \quad (24)$$

Lembremos que, por tratar-se de amostras policristalinas, também existem efeitos granulares que derivam num comportamento associado à presença de Junções Josephson, como já foi mencionado na secção 2.12.

Mais precisamente, para temperaturas abaixo de T_C , podem ser diferenciadas as regiões, dependendo do intervalo de frequências. Observa-se um comportamento não linear para a região de correntes pequenas, enquanto que o comportamento resulta ser linear quando o valor do campo aumenta. Como foi descrito na secção 2.9, devido à movimentação de vórtices no estado misto, e de se esperar que existam diferentes regimes de movimentação dos vórtices dependendo do valor da corrente aplicada. Um destes é o chamado de *flux creep* que depende fortemente da temperatura resultando numa relação $I \times V$ não linear.

Deste análise, além de obtermos informação de regimes de vórtices em cada amostra, podemos estudar a evolução dos processos de dissipação com a temperatura para as diferentes concentrações de Pr, já que as medidas se realizaram a temperatura constante para diferentes valores de T.

7.8.2 Discussão geral

Pode se observar (Figura 7-63 - Figura 7-65) que, em todas as amostras, o comportamento a temperaturas acima de T_C é linear, mostrando o comportamento ôhmico, enquanto que abaixo de T_C estas curvas apresentam um comportamento não linear (de acordo com a eq. 24). Para correntes muito baixas a relação volta a ser linear, o que está em concordância com os diferentes fenômenos discutidos na seção 2.9.1 Os resultados para esta última região não são mostrados nesta Tese.

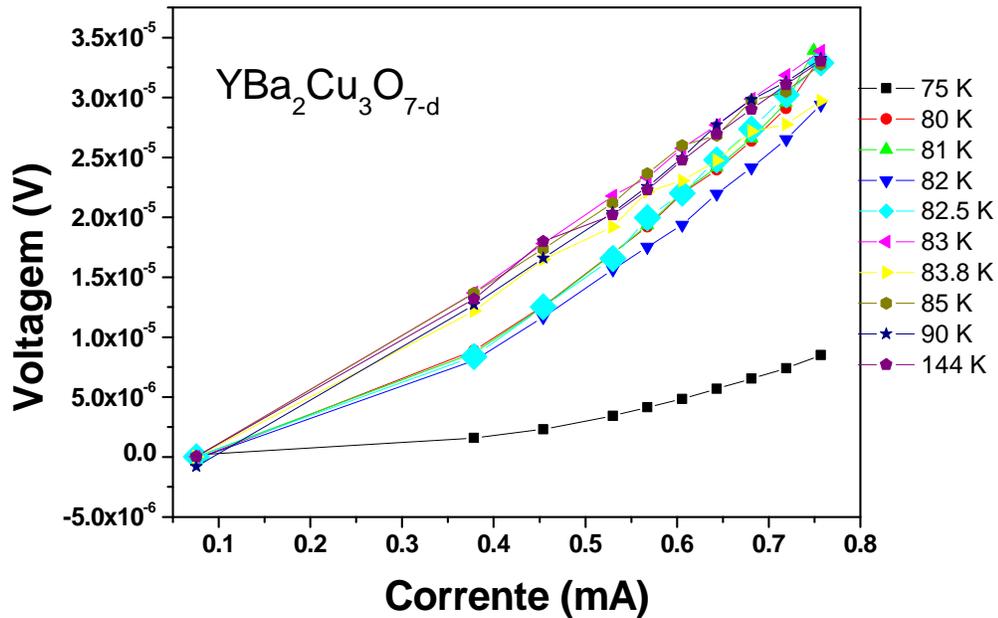


Figura 7-63 Curvas Voltagem/corrente para a amostra de Y-123 para diferentes temperaturas.

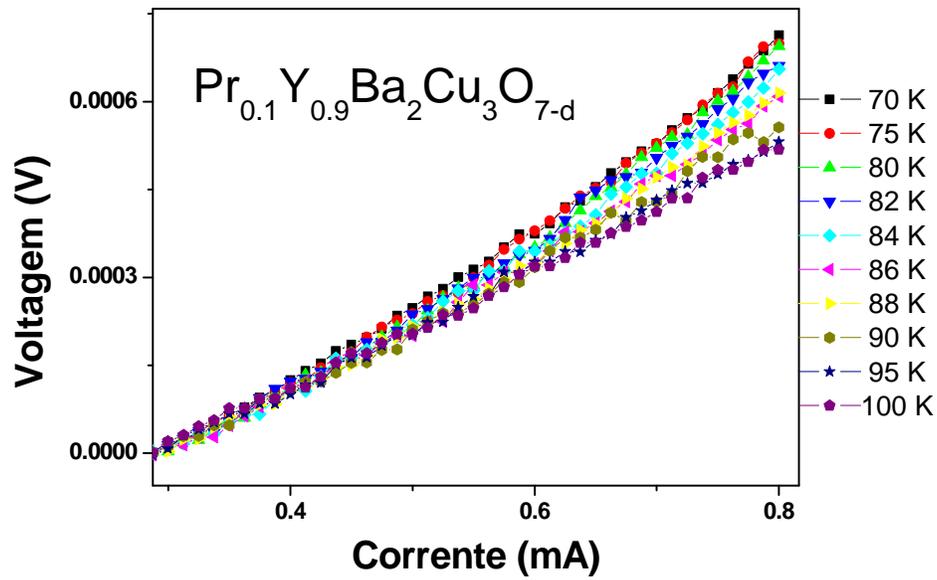


Figura 7-64 Curvas Voltagem/corrente para a amostra com 10 % de Pr, para diferentes temperaturas

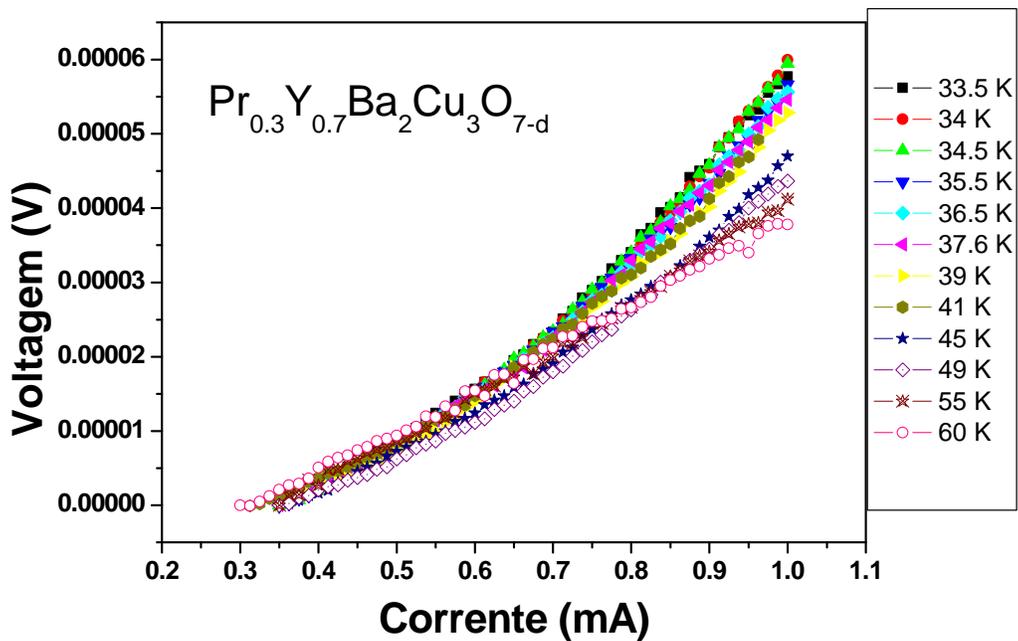


Figura 7-65- Curvas Voltagem/corrente para a amostra com 30 % de Pr, para diferentes temperaturas.

Considerou-se um tipo de movimento de vórtices termicamente ativado pelas correntes aplicadas, resultantes numa corrente crítica dependente de um expoente potencial. Este comportamento na forma potencial está de acordo com o modelo de movimento de vórtices (modelo de Abrikosov) já mencionado na análise teórica (2.9.3):

$$a(T) = 1 + \frac{U(T)}{k_B T} \quad (25)$$

$$\text{onde } U(T) = \frac{\Phi_0 I_C(T)}{2\pi}$$

Para a dependência com a temperatura da corrente crítica usamos a seguinte relação^[28]:

$$I_C(T) = I_C(0) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \quad (26)$$

Esta última, por sua vez, está relacionada com as expressões de Ginzburg - Landau (GL) para o campo crítico:

$$H_C(T) = H_C(0) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad (27)$$

e o comprimento de penetração

$$\lambda_{ab}(T) = \lambda_{ab}(0) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-1/2} \quad (28)$$

pelo que $I_C(T) = H_C(T) / \lambda_{ab}(T)$.

Assim, no escopo da teoria de GL: $H_C(T) = \Phi_0 / 2\pi\lambda_{ab}(T)\xi_{ef}(T)$, onde foi definido um comprimento de coerência efetivo dado por:

$$\xi_{ef}(T) = (\xi_{ab}\xi_c)^{1/2} = \xi_{ef}(0) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-1/2} \quad (29)$$

Este comprimento efetivo é o mais apropriado para a descrição dos processos de dissipação devido ao *pinning* e à movimentação dos vórtices de Abrikosov (e devemos lembrar que também estamos trabalhando com amostras policristalinas, ou seja, não temos orientação preferencial dos grãos).

Assumindo que a corrente aplicada é responsável pela ativação desse processo de movimentação de vórtices, os vórtices começam a penetrar na amostra quando $I > I_{C1}(T)$, onde $I_{C1}(T) = H_{C1}(T)\lambda_{ab}(T)$, com $H_{C1}(T) = \Phi_0 / 2\pi\lambda_{ab}^2(T)$.

Alguns dos vórtices ficarão ancorados nos defeitos, com uma força de *pinning* $f_p(T) = \Phi_0 I_C(T)$, como já foi discutido em 2.9.2. Portanto o *depinning* (ou desancoramento) acontecerá quando a força de Lorentz gerada pela corrente aplicada $\Phi_0 I$ supere a força de *pinning*, ou seja quando $I > I_C(T)$. Isso conduz a um comportamento ôhmico no estado normal, com $I_C(T_C) = 0$, e $a(T_C) = 1$, que começará a desviar-se da relação linear para temperaturas abaixo de T_C . O expoente começa a aumentar a partir de 1, quando a amostra é esfriada abaixo de T_C , e a dependência I-V é quadrática para uma temperatura chamada de T_p . Nesta temperatura começa o processo de *depinning*.

Substituindo o valor $a(T) = 2$ para T_p nas equações 25 e 26 é obtida a seguinte relação:

$$\frac{T_p}{T_C} = 1 - \left[\frac{2\pi k_B T_C}{\Phi_0 I_C(0)} \right]^{2/3} \quad (30)$$

Portanto, o procedimento utilizado para a análise das curvas I×V é o seguinte: para cada curva em temperatura constante se realizou um ajuste pela equação (25), do qual podem ser obtidos os valores dos parâmetros $a(T)$ e $I(T)$. Uma vez construída a curva da dependência do expoente e da corrente crítica com a temperatura no intervalo de temperaturas trabalhado (Figura 7-66 a Figura 7-68), se obteve o valor de $I_C(0)$.

Figura 7-67 Dependência da temperatura normalizada da corrente crítica e o expoente, calculados para diferentes temperaturas a partir das curvas voltagem/corrente, usando o modelo descrito nas eq. 24-26 para amostra com 10 % de Pr (Pr01-M1).

Figura 7-68 - Dependência da temperatura normalizada da corrente crítica e o expoente, calculados para diferentes temperaturas a partir das curvas voltagem/corrente, usando o modelo descrito nas eq. 24-26 para amostra com 30 % de Pr (Pr03-M1).

Os valores dos parâmetros $I_C(0)$, T_P , $\lambda_{ab}(0)$, $\xi_{eff}(0)$ para as amostras de Y-123, Pr01-M1 e Pr03-M1 obtidos a partir dos ajustes com os modelos antes mencionados, se mostram na Tabela 7-9.

	YBa₂Cu₃O_{7-δ}	Pr01M1	Pr03M1
T_C , K	92,9	89,5	53,9
T_P , K	91,2	82,7	43,1
$I_C(0)$, mA	0,6	0,4	0,2
$\lambda_{ab}(0)$, μm	0,14	0,15	0,17
$\xi_{eff}(0)$, nm	0,9	1,1	2,2

Tabela 7-10 – Valores de T_C (obtidos das curvas de suscetibilidade AC), parâmetros do ajuste (T_P e $I_C(0)$) e valores estimados para $\lambda_{ab}(0)$ e $\xi_{eff}(0)$, das curvas de voltagem/corrente a diferentes temperaturas, para as amostras de Y-123, Pr01 e Pr03.

Os resultados para os valores destes parâmetros são consistentes com os encontrados na literatura para amostras similares^[112] e foram publicados na Ref.^[113]. Destes resultados pode concluir-se que é aplicável o modelo de ativação térmica do movimento dos vórtices, produzido pela corrente aplicada, na faixa de correntes analisado.

Capítulo 8 Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as propriedades supercondutoras de amostras da série $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ preparadas pelo método de Pechini. Este é um assunto de grande interesse devido ao comportamento aparentemente anômalo para a substituição do elemento Y por Pr, no Y-123, e a forte controvérsia existente na literatura acerca deste comportamento e dos modelos que tentam explicá-lo.

Para isso foram preparadas amostras da série $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ pelo método dos precursores poliméricos. Estudamos especificamente a influência da atmosfera usada durante a síntese nas propriedades supercondutoras das amostras. Como resultado principal, encontramos que *todas* as amostras estudadas desde o Pr-123 ($x=1$) até o Y-123 ($x=0$) são supercondutoras quando realizada a síntese (calcinação e sinterização) em atmosfera de argônio. Este resultado é inédito já que não se encontra na literatura um estudo sistemático deste tipo, com resultados de supercondutividade tanto no Pr-123 como nos membros intermediários da série. Além disso, estes resultados estão em total concordância com os obtidos recentemente durante o mestrado de Leonélio Cichetto (integrante de nosso grupo) em forma simultânea em monocristais de YPr-123. Porém, a fração supercondutora da amostra diminui para altas concentrações de Pr. Isso pode refletir que mesmo tendo melhorado as condições de síntese, ainda é possível melhorar a rota para obter amostras com uma fração supercondutora maior, tentando mudar os outros parâmetros que influenciam no resultado final. Como já foi mencionado, essa melhora da rota química, tanto para monocristais quanto para policristais é um dos objetivos principais de um novo projeto de doutoramento em andamento no GMD, sob responsabilidade desse mesmo aluno, Leonélio Cichetto.

Também é importante mencionar que um trabalho recente de Ghanvarian *et al.*^[114] encontra uma solução diferente aos modelos propostos por Mazin *et al.* que sugere que o Pr-123 poderia ser intrinsecamente supercondutor, como os outros membros da família Re-

123. Isto poderia dar uma confirmação teórica aos resultados que nós temos encontrado de supercondutividade na série toda YPr-123.

Para as amostras com alto conteúdo de Pr ($x > 0,5$), encontrou-se que uma atmosfera de oxigênio durante a calcinação favorece a aparição de fases secundárias. Já uma atmosfera de argônio durante a calcinação reduz a presença destas fases que são diminuídas mais ainda durante a sinterização usando essa mesma atmosfera. Em todas estas amostras encontramos a transição supercondutora para temperaturas da ordem de 80 K – 90 K. Lembremos que segundo a maioria dos autores o material perde a supercondutividade para frações de Pr da ordem de 60 %, e portanto o resultado obtido de supercondutividade para os restantes membros da série com alto conteúdo de Pr, também representa um resultado muito importante e inédito.

Já para amostras com baixos conteúdos de Pr (até 0,4) a atmosfera utilizada durante a calcinação não influenciou significativamente na formação da fase desejada. Porém, uma atmosfera de argônio consegue aumentar a temperatura de transição quando comparada com atmosfera de oxigênio. Estas temperaturas de transição resultaram também maiores que as reportadas na literatura.

A distorção ortorrômbica das amostras preparadas em argônio, para conteúdos altos de Pr é maior que a reportada para amostras preparadas em oxigênio. Encontramos que essa distorção é mantida quando o conteúdo de Pr aumenta, não mudando a simetria do sistema. Isto está em concordância com nossos resultados de supercondutividade na série toda, já que na família Re-123 é uma condição indispensável para a ocorrência de supercondutividade que a simetria seja ortorrômbica.

Os resultados obtidos através das medidas de XPS das amostras calcinadas e sinterizadas em argônio são consistentes também com a ocorrência de supercondutividade na série, quando comparadas com resultados da literatura para amostras não supercondutoras. Um exemplo disto é a posição do pico do Ba onde encontramos que nos trabalhos em amostras não supercondutoras a posição do mesmo muda quando aumenta o conteúdo de Pr (atribuído pelos autores desses trabalhos à localização dos buracos de condução nos sítios do Ba). Para as amostras preparadas em argônio, que são

supercondutoras, nós encontramos que a posição do pico do Ba permanece igual para toda concentração de Pr. Neste mesmo sentido, nas amostras supercondutoras não encontramos o pico do Pr associado à valência +4, resultado também consistente com que essas amostras teriam valência mais perto de +3 como para os outros membros da família Re-123 supercondutores.

As amostras com conteúdos de Pr a partir de 0,6 tem uma transição magnética (antiferromagnética) a temperaturas da ordem de 10 K- 20 K, entretanto que, para as amostras com baixo conteúdo de Pr (ou amostras da família Re-123), a temperatura desta transição é menor do que 5 K. Além disso, as curvas de suscetibilidade magnética DC para amostras com alto conteúdo de Pr mostraram uma forte irreversibilidade, que deverá ser estudada com mais profundidade em futuros trabalhos.

Para estudar em forma primária o regime de movimentação dos vórtices, realizamos medidas da dependência $I \times V$ para as amostras com baixo conteúdo de Pr, como forma de introduzirmos o assunto. Dos resultados concluímos que é aplicável o modelo de ativação térmica do movimento dos vórtices (*flux creep*), produzido pela corrente aplicada, na faixa de correntes analisada.

Para complementar este trabalho, propomos também realizar uma simulação numérica da estrutura eletrônica dos diferentes membros da série, para analisar de que maneira a introdução de Pr influencia a estrutura eletrônica, na medida que ele aumenta em proporção nas amostras.

Publicações

Durante o presente trabalho de doutoramento foram publicados ou submetidos para publicação os seguintes artigos:

1 – C.Stari, V. A. G. Rivera, A.J.C.Lanfredi, C. A. Cardoso, E. R. Leite, A. Mombrú and F.M. Araujo-Moreira , Magnetic properties of polycrystalline $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$, Journ. Magn. Mat., 320, 14 (2008) e504-e506

2 – V.A.G. Rivera, C. Stari, S. Sergeenkov, E. Marega, and F.M. Araújo-Moreira, Manifestation of vortex depinning transition in nonlinear current-voltage characteristics of polycrystalline superconductor $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-d}$, *Phys Lett A* 372, 30 (2008) 5089-5092

3 - V.A.G. Rivera, C. Stari, L. Jr. Cichetto, C.A. Cardoso, S. Sergeenkov, E. Marega and F.M. Araújo-Moreira. Unusually strong coherent response from grain-boundary Josephson network in polycrystalline $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ *Jour. Exp.Theor. Phys.* (JETP), 90, 5 (2009) 408.

Também se publicaram os resumos dos seguintes trabalhos em Anais dos congressos onde foram apresentados:

1 – C. Stari, A.J.C. Lanfredi, E.R. Leite, F.M. Araújo-Moreira. À procura de supercondutividade em monocristais de $PrBa_2Cu_3O_{7-d}$ crescidos em cadinhos de SnO_2 , VII Encontro da Sociedade Brasileira de Crescimento de Cristais, 13-15 março 2007, Paraty, RJ, Brasil

2 - C. Stari, V. A. G. Rivera, R. Motta Rapp, C. A. Cardoso, F. M. Araujo-Moreira, J. C. Lanfredi, E. R. Leite, Supercondutividade no sistema $Y_xPr_{1-x}Ba_2CuO_{7-d}$, XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 8-11 maio de 2007, São Lourenço, MG, Brasil.

3 - C.Stari, V. A. G. Rivera, A.J.C.Lanfredi, C. A. Cardoso,E. R. Leite, A. Mombrú and F.M. Araujo-Moreira, Magnetic properties of polycrystalline $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$, VIII Latin America Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their Applications, 12-16 Agosto 2007, Rio de Janeiro, Brasil

4 – Stari, C., V.A.G. Rivera, A.W. Mombrú, A.J.C. Lanfredi, C. Cardoso, E.R. Leite, E. Marega, and Araújo-Moreira F.M., Influence of synthesis conditions on the properties of $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ superconductor, VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 28 de outubro- 1 de novembro de 2007, Natal, Brasil.

5 – V.A.G. Rivera, C. Stari, C.A. Cardoso, E. Marega, and F.M. Araújo-Moreira, Structural and Transport Properties in $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ Superconductors, VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 28 de outubro - 1 de novembro de 2007, Natal, Brasil

6 - Cecato, G. M., Barros Filho, D. A., Stari, C., Rivera, V. A. G., Cardoso C. A., Marega, E. and Araújo-Moreira, F.M., Magnetic Properties of tridimensional disordered Y-123 Josephson Junction Arrays, VI Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 28 de outubro- 1 de novembro de 2007, Natal, Brasil.

7 - V. A. G. Rivera, C. Stari, F. M. Araújo-Moreira, S. Sergeenkov, E. Marega, Manifestação de Transição de Vórtices Ancorados nas Curvas Características de Corrente-Voltagem não-linear de Supercondutores $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$, XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 5 - 9 de maio de 2008, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

8 - C.Stari, V.A.G. Rivera, A.W. Mombrú, A.J.C. Lanfredi, C. Cardoso, E.R. Leite, E. Marega, and F. M. Araújo-Moreira, Condições ótimas de síntese nos supercondutores $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$, XXXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 5 - 9 de maio de 2008, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

9 - V. A. G. Rivera, C. Stari, S. Sergeenkov, E. Marega, F. M. Araújo-Moreira, Detection of Josephson - Abrikosov vortex transition line in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ polycrystalline superconductors, VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa de Materiais, 28 de setembro- 2 de outubro de 2008, Guarujá, SP, Brasil.

10 - V. A. G. Rivera, C. Stari, S. Sergeenkov, E. Marega, F.M. Araújo- Moreira, Revealing the Josephson - Abrikosov vortex transition line in $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ polycrystalline superconductors, VII Brazilian School of Superconductivity and Workshop on Frontiers of Superconductivity and Magnetism, 8-12 de dezembro de 2008, Muro Alto, PE, Brasil.

11 - L.Jr. Cichetto, V.A.G. Rivera, C. Stari, E. Marega and F.M. Araujo-Moreira, Superconducting properties of $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals, VII Brazilian School of Superconductivity and Workshop on Frontiers of Superconductivity and Magnetism, 8-12 de dezembro de 2008, Muro Alto, PE, Brasil.

Referências Bibliográficas

1. Bednorz, J. G. and Müller, K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B.* (1986), Vol. 64, 189-193.
2. Wu, M.K., *et al.* Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O. *Phys. Rev. Lett.* (1987), Vol. 58, 908-910.
3. Bardeen, J., Cooper, L. N. and Schrieffer, J. R. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.* 108, (1957), 1175 - 1204 .
4. Grant, P. M., *et al.* Superconductivity above 90 K in the compound $YBa_2Cu_3O_x$: Structural, transport, and magnetic properties. *Phys.Rev.B.* (1987), Vol. 35, 7242 - 7244..
5. Cava, R.J. Superconductores allende el 1-2-3. *Revista Investigación y Ciencia.* (1990), Vol. 169, 18-25.
6. Cava, R.J.. Oxide Superconductors. *J. Am. Ceram. Soc.* (2000), Vol. 83, 5-28.
7. Poole, Ch., Farach, H. and Creswick, R. *Superconductivity.* 2nd. California : Academic Press, (2007).
8. Cardwell, D.A. and Ginley, D. S. *Handbook of superconducting materials*, Cap. C1. Great Britain: CRC Press, (2003).
9. Maple, M.B., *et al.* $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = rare earth) high- T_c magnetic superconductors. *Physica B.* (1987), Vol. 148, 155.
10. Tarascon, J. M., Oxygen and rare-earth doping of the 90-K superconducting perovskite $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Phys. Rev. B.* (1987), Vol. 36, 226 - 234 .
11. Zhao, Z. High T_c Superconductivity of ReBaCuO Oxides. *Int. Journ. Mod. Phys. B.* (1987), Vol. 1, 2, 179-187 .
12. Soderholm, L., *et al.* Incorporation of Pr in $YBa_2Cu_3O_{7-d}$: Electronic Effects on Superconductivity. *Nature.* (1987), Vol. 328, p. 604.

13. Akhavan, M. The question of Pr in High Tc superconductivity. *Physica B*. (2002), Vol. 321, 265-282.
14. Peng, J.L., *et al.* Upper critical field and normal-state properties of single-phase $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ compounds. *Phys. Rev. B*. (1989), Vol. 40, 7, p. 4517.
15. Feherbacher, R. and Rice, T.M. Unusual Electronic Structure of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. Lett.* 1993, Vol. 70, 22, 3471-3474.
16. Liechtenstein, A.I. and Mazin, I.I. Quantitative Model for the Superconductivity Suppression in $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ with Different Rare Earths. *Phys. Rev. Lett.* (1995), Vol. 74, 6, 1000-1003.
17. Xu, Y. and W.Guan. Evidence for pair-breaking in $(\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (R= Er, Y, Dy, Gd, Eu) systems. *Appl. Phys. Lett.* (1991), Vol. 59, 17, p. 2183.
18. Neumeier, J.J., *et al.* Hole Filling and Pair Breaking by Pr ions in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$. *Phys. Rev. Lett.* (1989), Vol. 63, 22, 2516-2519.
19. Tang, W.H. and J.Gao. Comparison of Tc-depression of Pr at Y- and Ba-sites in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Physica C*. (1999), Vol. 315, 59-65.
20. Araujo-Moreira, F. M., *et al.* The search for superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Physica C*. (2000), Vols. 341-348, 413-416.
21. Blackstead, H. A., *et al.* Superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Lett. A*. (1995), Vol. 207, 109-112.
22. Blackstead, H. A., *et al.* Observation of superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*. (1996), Vol. 54, 9, 6122-6125.
23. Araujo-Moreira, F. M., *et al.* Superconductivity in sintered-polycrystalline $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Physica B*. (2000), Vols. 284-288, 1033-1034.
24. Zou, Z., *et al.* A comparative characteristic study of a flux-grown and a travelling solvent floating-zone-grown crystal of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Physica C*. (1997), Vols. 282-287, 481-482.
25. Lisboa-Filho, P. N., *et al.* Crystallographic, microstructural and magnetic properties of polycrystalline $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Supercond. Sci. Technol.* (2001), Vol. 14, 1-6.

26. Goldarf, R. B., Lelental, M. and Thompson, A. A. Alternating-Field Susceptometry and Magnetic Susceptibility of Superconductors. *NISTIR*. (1991), Vol. 3977.
27. Cyrot, M. and Pavuna, D. *Introduction to Superconductivity and High Tc materials*. Singapore: World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd., (1992).
28. Thinkam, M. *Introduction to superconductivity*. Mc. Graw-Hill, Inc., (1996) 2a. Ed.
29. Roses-Innes, E.H. and Rhoderick, A.C. *Introduction to Superconductivity*. 2nd Ed. Gran Bretaña : Pergamon Press, (1994).
30. Cooper, L.N. Bound Electron Pairs in a Degenerated Fermi Gas. *Phys. Rev.* (1956), Vol. 104, 4, 1189-1190.
31. Fröhlich, H. Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature. *Phys. Rev.* (1950), Vol. 79, 845-856.
32. Corak, W. S., M.P.Garfunkel and McCoubrey A. O. Exponential Temperature Dependence of the electronic specific heat of superconducting vanadium. *Phys. Rev.* (1954), Vol. 96, 5, 1442-1444.
33. Oliveira, T. M. *Picos da magnetização em supercondutores do tipo II, Tese de Mestrado, Unicamp*. Campinas, SP, (2005).
34. Anderson, P. W. Theory of Flux Creep in hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.* (1962), Vol. 9, 7, 309-311.
35. Yeshurun, Y., Malozemoff, A.P. and A.Shaulov. Magnetic relaxation in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.* (1996), Vol. 68, 3, 911-949.
36. Fossheim, K. and A.Sudbo. *Superconductivity: physics and applications*: John Wiley and Sons, (2004).
37. Passos, W.A.C., *et al.* Granularity in superconductors: intrinsic properties and processing-dependent effects. *Physica C*. (2001), Vol. 354, 189-196.
38. Gross, R. Grain boundaries in high temperature superconductors:A retrospective view. *Physica C*. (1995), Vol. 432, 105–115.

39. Araújo-Moreira, F.M. *Efeitos da granularidade em óxidos supercondutores sinterizados e texturizados de YBa₂Cu₃O_{7-d}*. São Carlos, SP: UFSCar, 1995.
40. R. S. Newrock, C. J. Lobb, U. Geigenmüller, and M. Octavio, *Solid State Physics* 54, 263 (2000).
41. Kuzemsky, A. L. and Kuzemskaya, I. G. Structural sensitivity of superconducting properties of layered systems. *Physica C*. (2002), Vol. 383, 140-158.
42. Kitazawa, K. Physical Properties of HTS: the mysterious goddess. *Physica C*. (2000), Vols. 341-348, 19-24.
43. Dow, J. and Harshman, D. Origin of high-temperature superconductivity. *Physica B*. (2002), Vols. 312-313, 53-55.
44. Prakash, R., Prakash, O and Tavaré, N. S.. Orthorhombic structure: a necessity in superconducting 1:2:3 compounds. *J. Phys.* (1988), Vol. 30, 6, L597-L600.
45. Kebede, A., *et al.* Magnetic ordering and superconductivity in Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O₇. *Phys. Rev. B*. (1989), Vol. 40, 4453-4462.
46. Uma, S., *et al.* Magnetic ordering in single crystals of PrBa₂Cu₃O₇. *J. Phys: Condens. Matt.* (1998), Vol. 10, L33-L39.
47. Rogers, C. T., *et al.* Fabrication of heteroepitaxial YBa₂Cu₃O_{7-x}- PrBa₂Cu₃O_{7-x}- YBa₂Cu₃O_{7-d} Josephson devices grown by laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* (1989), Vol. 55, 2032.
48. Jia, Q. W., *et al.* High-temperature superconductor Josephson Junctions with a gradient Pr-doped Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-d} (x=0.1, 0.3, 0.5) as barriers. *Appl. Phys. Lett.* (1994), Vol. 65, 22, 2866-2868 .
49. Khare, Neeraj. *Handbook of High-temperature Superconductor Electronics*. New York: CRC Press (2003).
50. Lide, David R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data, Ed. 85, ISBN 0849304857-9780849304859*. CRC Press, (2004) 4-122.
51. D. Craik. *Magnetism*, Wiley (1995).

52. Brass, S. G. and Ghandehari, M.H. Synthesis of $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ through tetragonal to orthorhombic phase transition at high oxygen deficiency. *Appl. Phys. Lett.* (1988), Vol. 53, 22, 2235-2237.
53. Ichino, Y., *et al.* Enhancement of critical temperature of $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films by novel film growth technique. *Physica C.* (2008), Vol. 468, 1623–1626.
54. Stari, C., *et al.* Magnetic properties of polycrystalline $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Jour.Magn. Magn. Mat.* (2008), Vol. 320, e504–e506.
55. Chen, J.C., *et al.* Ion-size effect on normal-state transport properties in $\text{R}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ systems (Yb, Er, Dy, Gd, Eu, and Nd). *Phys. Rev. B.* (1996), Vol. 53, 5839.
56. Takano, Y., *et al.* The paramagnetic susceptibility of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Physica C.* (1995), Vol. 252, 61-66.
57. Hilscher, G., *et al.* Valence of Pr in $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Phys. Rev. B.* (1994), Vol. 49, 1, 537.
58. Fink, J., *et al.* Evidence against hole filling in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Phys. Rev. B.* (1990), Vol. 427, 4823-4826.
59. Lei, S., *et al.* Study on the crystal and electronic structure of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ceramics. *J. Phys.: Condens. Matter.* (1998), Vol. 10, 7015–7024.
60. Yamani, Z. and Akhavan, M. Electrical and magnetic properties of superconducting-insulating Pr-doped $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. *Phys. Rev. B.* (1997), Vol. 56, 13, 7894-7897.
61. Palles, D., *et al.* Texture, strains, and superconductivity in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Physica C.* (2007), Vols. 460–462, 922–924.
62. Yamaoka, H., *et al.* X-ray spectroscopic study of the electronic structure of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B.* (2008), Vol. 77, 045135.
63. Guan, W., *et al.* Ion-size effect on TN in $(\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Phys. Rev. B.* (1994), Vol. 49, 15993.
64. Blackstead, H. A., *et al.* Signatures of nearly invisible defects in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ and $\text{Pr}_{2-z}\text{Ce}_z\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{NbO}_{10}$. *Phys. Rev. B.* (2001), Vol. 63, 094517-1.

65. Lisboa-Filho, Paulo Noronha. *Magnetismo e supercondutividade em policristais dos sistemas $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-t}O_{4-d}$ e $PrBa_2Cu_3O_{7-d}$* , Tese de doutoramento. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, (2000).
66. Yao, X., *et al.* Growth rate and superconductivity of Y(Sm) BCO single crystals. *Physica C*. (1996), Vol. 272, 227-232.
67. Yao, X., *et al.* Crystal growth and superconductivity of $Y_{1-x}Nd_xBa_2Cu_3O_{7-d}$ solid solutions. *Applied Superconductivity*. (1998), Vol. 6, 2-5, 175-183.
68. Yang, I.S., *et al.* Electronic states in rare-earth 1:2:3 oxides: Photoemission and Raman studies. *Phys. Rev. B*. (1992), Vol. 43, 13, 10544-10547.
69. Takata, M., *et al.* Direct observation of Pr-CuO hybridization in $PrBa_2Cu_3O_{7-d}$. *Physica C*. (1996), Vol. 263, 340-343.
70. Merz, M., *et al.* X-ray absorption spectroscopy of detwinned $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ single crystals. *Phys. Rev. B*. (1997), Vol. 55, 14, 9160-9172.
71. Blackstead, H.A. and Dow, J. D. Implications of superconductivity of $PrBa_2Cu_3O_7$. *Sol. State Comm.* (2000), Vol. 115, 137-140.
72. Blackstead, H.A. and J.D.Dow. Role of Ba-site Pr in quenching superconductivity of $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_x$ and related materials. *Phys. Rev. Lett.* (1995), Vol. 51, 17, 11830-11837.
73. Harris, V. G., *et al.* Extended x-ray absorption fine structure measurements of nonsuperconducting $PrBa_2Cu_3O_{6.9}$: Evidence against Ba site Pr substitution *Jour. App. Phys.* (1989), Vol. 83, 11, pp. 6783-6785.
74. Mazin, I.I. and Liechtenstein, A.I. Location of holes in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$. *Phys. Rev. B*. (1998), Vol. 57, 1, 150-152.
75. Mazin, I.I. Theoretical possibilities for superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_7$. *Phys. Rev. B*. (1999), Vol. 60, 1, 92-95.
76. Anisimov, V., Zaanen, J. and Andersen, O. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*. (1991), Vol. 44, 3, 943-954.
77. Blackstead, H.A. and Dow, J.D. Hybridization in $PrBa_2Cu_3O_7$ and $PrBa_2Cu_4O_8$. *Phys. Rev. B*. (1998), Vol. 57, 9, 5048-5050.

78. Qian, M.C., *et al.* Electronic structure of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: A local spin density approximation with the on-site Coulomb interaction study. *Journ.Appl.Phys.* (1999), Vol. 85, 8, 4765-4767.
79. Yamani, Z. and M.Akhavan. Role of Pr substitution as deoxygenation in suppression of superconductivity in GdPr- 123 system. *Physica C.* (1996), Vol. 268, 78-86.
80. Yamani, Z and Akhavan, M. Comprehensive Study of Pr-Doped $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ System. *Phys.Stat.Sol. A.* (1997), Vol. 163, 157-176.
81. Jia, Q. X., *et al.* Characterization of superconducting $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films grown by pulsed laser deposition. *Jour. Mat. Res.* (2002), Vol. 17, 2599-2603 .
82. Gonçalves, A. P., *et al.* Transport properties of the oxides $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$: Effects of band filling and lattice distortion on superconductivity. *Phys. Rev B.* (1988), Vol. 37, 13, 7476-7481.
83. Tang, W. H. and Gao, J. Influence of Nd at Ba-sites on superconductivity of $\text{YBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Physica C.* (1998), Vol. 298, 66-72.
84. Alberdazek, M. M., *et al.* 63-65Cu NQR Study of Ba-site Occupation in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Intl. Jour.Mod.Phys B.* (1999), Vol. 13, 30-31, 3615-3617.
85. Nutley, M.P., Boothroyd, A. T. and McIntyre, G. J. Magnetisation density in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by polarized-neutron diffraction *Journ.Mag.Mag.Mat.* (1992), Vols. 104-107, 623-624.
86. Booth, C. H., *et al.* Local disorder in the oxygen enviroment around Pr in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from x-ray-absortion fine structure. *Phys. Rev. B.* (1994), Vol. 49, 5, 3432-3442.
87. Mohammadizadeh, M. R., Khosroabadi, H. and Akhavan, M. Mis-substitution effect in $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system , *Physica B.* (2002), Vol. 321,301-304.
88. Dow, J. D. and Harshman, D. New picture of high-temperature superconductivity. *Jour.Phys.Chem.Sol.* (2002), Vol. 63, 12, 2309-2314.
89. Blackstead, H. A., *et al.* Evidence of pair-breaking by Pr(Ba) in $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Jour. Phys. Chem Solids.* (1998), Vol. 59, 10-11, 1798-1800.
90. Blackstead, H. A., *et al.* Location and properties of the superconducting hole-condensate in $\text{Sr}_2\text{YRu}_{1-u}\text{Cu}_u\text{O}_6$. *Physica C.* (2000), Vols. 341-348, 163-164.

91. Xu, Z., *et al* The Ba-site Pr substitution effects in $\text{YBa}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system , *Physica C*. (1997), Vols. 282-287, 1197-1198.
92. Zou, Z., *et al.* *Jpn. J. Appl.Phys.* (1997), Vol. 36, L18-L20.
93. Zou, Z., *et al.* Supercondting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Phys. Rev. Lett.* (1998), Vol. 80, 5, 1074-1077.
94. Luszczek, M., *et al.* Superconductivity in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ single crystals after high-temperature thermal treatment. *Physica C*. (1999), Vol. 322, 57-64.
95. Araujo-Moreira, F.M., *et al.* Structural, thermal and magnetic properties of Pr-123 polycrystalline and thin film superconductors. *Jour. Mag.Mag.Mat.* (2001), Vols. 226-230, 283-284.
96. Pathak, L.C. and Mishra, S.K. A review on the synthesis of Y–Ba–Cu-oxide powder. *Superc. Sci.Tech.* (2005), Vol. 18, R67-R89.
97. Pechini, M. *US Patent Specification 3330697*. (1967).
98. Kakihana, M., *et al.* Fabrication and characterization og highly pure and homogeneous $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors from sol-gel derived powders. *J. Appl. Phys.* (1991), Vol. 69, 2, 867.
99. Kakihana, M. "Sol-Gel" Preparation of high Temperature Superconducting Oxides. *Jour.Sol-Gel Sci. Tech.* (1996), Vol. 6, 7-55.
100. Araujo-Moreira, F. M., *et al.* Reentrant ac Magnetic Susceptibility in Josephson-Junction Arrays *Phys. Rev. Lett.* (1997), Vol. 78, 4625.
101. Araujo-Moreira, F. M., *et al.* *International Book series: Studies of High Temperature Superconductors*. (2002). 227-254. Vol. 43, (ISBN: 1-59033-343-8).
102. Valdes, L.B. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. *Proceedings of the IRE*. (1954), 420-427.
103. Flewitt, P.E.J. and Wild, R.K. *Physical methods for materials characterization*. London IOP Publishing Ltd.(1994).
104. Akhavan, M. and Yamani, Z.. Electrical and magnetic properties of superconducting-insulating Pr-doped $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. *Phys. Rev. B*. (1997), Vol. 56, 13, 7894-7897.

105. L. Cichetto Jr. *Obtenção e caracterização de perovskitas supercondutoras monocristalinas do tipo $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$ dopadas por Fe, Ni, Ga e Zn*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sao Carlos, SP (2009).
106. Yang, I., Schrott, A.G. and C.C.Tsuei. Ba core-level shift in XPS on single-phase $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ and $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ compounds. *Phys. Rev. B.* (1990), Vol. 41, 13, 8921-8926.
107. Yang, I.S., *et al.* Comparison of $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_7$ e $Er_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_7$ systems: Raman and XPS studies. *Phys. Rev. B.* (1993), Vol. 48, 10, 7571-7575.
108. Khaled, M., *et al.* Investigation of Pr Valence and Site Occupancy in (Y, Pr)BCO by X-Ray Photoemission. *phys. stat. sol. (a)*. (1997), Vol. 162, 2, 643 - 648.
109. Vasquez, R.P., *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy characterization of a nonsuperconducting YBCO superconductor-normal-metal-superconductor barrier material. *J.Vac.Sci.Techn.A.* (1992), Vol. 10, 4, 1511-1513.
110. Yeh, J.J., *et al.* Variation of Cu-O charge-transfer energies in YBCO thin film studied by photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B.* (1990), Vol. 42, 13, 8044-8048.
111. Weaver, J.H., *et al.* Valence bands, oxygen in plains and chains, and surface changes for single crystals of M_2CuO_4 and $MBa_3Cu_3O_x$ (M=Pr,Nd,Eu,Gd). *Phys. Rev. B.* (1988), Vol. 38, 7, 4668-4676.
112. Khasanov, R., *et al.* Site-selective oxygen isotope effect on the magnetic-field penetration depth in underdoped $Y_{0.6}Pr_{0.4}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B.* (2003), Vol. 68, R220506.
113. Rivera, V.A.G., *et al.* Manifestation of vortex depinning transition in nonlinear current-voltage characteristics of polycrystalline superconductor $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Lett. A.* (2008), Vol. 372, 5089-5092.
114. Ghanbarian, V. and Mohammadzadeh, M. R. Different self-consistent electronic structures of $PrBa_2Cu_3O_7$ from LSDA+U calculations. *Phys. Rev. B.* (2008), Vol. 78, 144505.