



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física - CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 3271-8449/3271-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Petrucio Barrozo da Silva

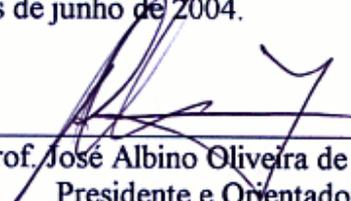
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E SUPERCONDUTORAS DE

$\text{Ca}_{0,5}\text{LaBa}_{1,5}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_3\text{O}_{4-8}$ COM M = Zn e Ni

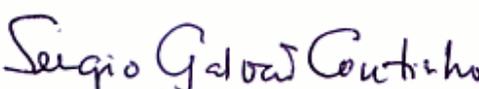
A Banca Examinadora composta pelos Professores José Albino Oliveira de Aguiar (Presidente e Orientador), Sergio Galvão Coutinho, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Renato de Figueiredo Jardim da Universidade de São Paulo consideram o candidato:

() Aprovado com Distinção (X) Aprovado () Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos dezoito dias do mês de junho de 2004.



Prof. José Albino Oliveira de Aguiar
Presidente e Orientador



Prof. Sergio Galvão Coutinho



Prof. Renato de Figueiredo Jardim

*A minha família, especialmente a Minha mãe pelo apoio e incentivo fundamental para
o desenvolvimento deste trabalho*

Agradecimentos

A Adna, pela companhia e carinho fundamental para conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador J. Albino Aguiar, pela amizade, orientação e paciência.

A Leo e Clécio pela amizade e incentivo.

Ao Dr. Claudio, Dra. Ana Paula, Dra. Jane, Dra Fátima pela amizade e assistência médica.

Aos meus avós e meus tios em especial Genivaldo, Elizangela e Marlene por toda assistência ao longo deste período.

Aos amigos do Laboratório de Supercondutividade, Cléssio, David, Krishnamurti, Luiz, Raiden, Emanuel, Ivan, Prof. Erivaldo e Prof. Marcílio.

Ao Prof. Sérgio Resende pelo incentivo dado ao longo dos cursos de Física do Estado Sólido e Laboratório de Física Moderna.

Aos Técnicos João Carlos, Blénio, Normando, Ervert e ao pessoal da Oficina Mecânica, Sr. João, Sr. Severino, Sr. Valdomiro pela assistência prestada ao longo de desenvolvimento do trabalho.

A todos os integrantes do Departamento de Física.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FACEPE.

Resumo

Os supercondutores de alta temperatura crítica (High Temperature Superconductors - HTSC) a base de óxido de cobre têm sido amplamente estudados através do efeito de substituição e/ou dopagem. Estes estudos têm mostrado ser de grande importância para a compreensão do fenômeno da supercondutividade nesses compostos. A supercondutividade nesses compostos é localizada nas camadas bidimensionais de CuO_2 . A dopagem com óxidos de metais da série 3-d revela que é possível obter um aumento da corrente crítica mesmo quando se tem um decréscimo na temperatura de crítica (T_c). Neste trabalho, estudamos o efeito da substituição do CuO por MS ($M = Zn$ e Ni) no composto $Ca_{0,5}LaBa_{1,5}Cu_3O_{7-\delta}$ (CLBCO). As amostras foram preparadas por reação do estado sólido usando-se óxidos e sulfetos metálicos com alto grau de pureza. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-x (DRX) com análise de Rietveld, microestruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por estudo de dispersão de energia de raios-x (EDX). Foram estudadas também as propriedades supercondutoras por medidas de susceptibilidade ac, magnetização dc e de resistividade elétrica. A análise de DRX indica que todas as amostras apresentam estrutura tetragonal, com simetria de grupo espacial $P4/mmm$, independente da concentração do dopante. A MEV revela que os grãos possuem morfologia aproximadamente retangular e que o tamanho diminui com o aumento da dopagem. O EDX revela a presença de impurezas, em pequena concentração, e que o ZnS e o NiS são incorporados no composto. As medidas das propriedades supercondutoras mostraram que há um grande decréscimo de T_c quando comparado ao mesmo sistema dopado com óxidos dos elementos (Zn e Ni).

No capítulo 1, é feita uma descrição da evolução histórica dos principais fatos ocorridos no desenvolvimento da supercondutividade desde sua descoberta até os dias atuais.

No capítulo 2, fazemos uma evolução histórica das principais teorias usadas para descrever o estado supercondutor desde sua descoberta, com exceção da teoria BCS.

No capítulo 3, descrevemos a formação da estrutura cristalina dos supercondutores a base de cobre juntamente com as suas principais propriedades físicas. Enfatizamos a formação da estrutura dos compostos conhecidos como YBCO e do composto CLBCO, e detalhamos as principais propriedades do efeito de dopagem observado no composto CLBCO.

No capítulo 4, descrevemos detalhadamente as técnicas experimentais usadas no desenvolvimento deste trabalho.

No capítulo 5, descrevemos o processo de preparação das amostras bem como o uso das técnicas para caracterização das propriedades estruturais, microestruturais e supercondutoras. Apresentamos e discutimos os principais resultados obtidos.

No capítulo 6, apresentamos as conclusões do nosso trabalho.

Abstract

Since their discovery doping and substitution studies of high temperature superconductors (HTSC) oxides have attracted attention of many researchers. These studies have contributed to the understanding of the superconductivity in these compounds. Studies of 3d -metal doping of HTSC have shown that it is possible to obtain an improvement in the critical current density of these materials, even with a depreciation of the critical temperature (T_c). In this work we study the effect of substitution of CuO by MS (M = Zn and Ni) in the compound $Ca_{0,5}LaBa_{1,5}Cu_3O_{7-\delta}$. Samples of the desired composition were prepared by solid-state reaction starting from high purity sulfites and oxides. The samples were characterized structurally by X-ray diffraction (XRD) with Rietveld analysis, microstructurally by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and physically through transport and magnetic properties. XRD diffractograms show that the samples presented a tetragonal structure with independent of the doping concentration. SEM micrographs indicate that the samples presented rectangular shape and size that decrease with increasing dopant concentration. EDS analysis reveals that both NiS and ZnS are incorporated to the compound and also the presence of small amount of impurities in the samples. Electrical resistivity, magnetization and ac susceptibility measurements show a severe depreciation of T_c in comparison with ZnO and NiO doped system.

Sumário

Resumo	7
Abstract	9
1 Introdução	21
2 Descrição das propriedades supercondutoras	31
2.1 Propriedades básicas de um supercondutor	31
2.2 Termodinâmica do estado supercondutor	32
2.3 Modelo dos dois fluidos	36
2.4 Teorias fenomenológicas	39
2.4.1 Teoria de London	39
2.4.2 Teoria de Ginzburg-Landau	43
3 Supercondutores de alta temperatura	51
3.1 Introdução	51
3.2 Estrutura perovskita	52
3.3 Estrutura Ruddlesden-Popper	55
3.4 Estrutura Ruddlesden-Popper deficiente de oxigênio	58
3.5 Estrutura dos HTSC a base de cobre	60
3.6 Propriedades dos HTSC a base de cobre	64
3.7 O sistema CLBCO	67
3.7.1 O Sistema TR-123	67

3.7.2	O sistema CLBCO	70
3.7.3	O estudo da substituição e dopagem no sistema CLBCO	74
4	Técnicas experimentais	75
4.1	Reação de estado sólido	75
4.1.1	Introdução	75
4.1.2	Processo de formação dos grãos	76
4.1.3	Reações químicas em sólidos durante o aquecimento	76
4.1.4	Reação física de estado sólido, síntese cerâmica	79
4.1.5	Sinterização na ausência de fase líquida	80
4.1.6	Sinterização com participação de fase líquida	82
4.1.6.a	Sinterização com pouca quantidade de fase líquida reativa	82
4.1.6.b	Sinterização com grande quantidade de fase líquida	83
4.1.7	Sinterização reativa	84
4.1.8	Sinterização sob pressão	85
4.2	Difração de raios-x	86
4.2.1	Princípios básicos	86
4.2.2	Intensidade dos raios-x difratados	89
4.2.3	Métodos de difratometria de raios-x	90
4.2.3.a	Geometria de Bragg-Brentano	91
4.2.3.b	Geometria de Seemann-Bohlin	92
4.2.3.c	Difratometria de cristal-duplo	93
4.2.4	Caracterização de amostras por DRX	93
4.2.4.a	Identificação de fases	93
4.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	94
4.3.1	Processo básico de operação	95
4.3.2	Instrumentação	101
4.3.3	Amostras requeridas	103
4.3.4	Aplicações	104
4.4	EDS	106
4.4.1	Princípio da produção de raios-x	107

4.4.2	Instrumentação	108
4.4.3	Superposição dos picos e limite de mínima detecção	110
4.4.4	Amostra requeridas	112
4.5	Medidas de resistividade elétrica	113
4.6	Medidas de magnetização	117
5	Resultados e discussão	123
5.1	Preparação das amostras	123
5.2	Técnicas experimentais	126
5.2.1	Medidas de difração de raios-x (DRX)	126
5.2.2	Análise Reiteveld	127
5.2.3	MEV e EDS	128
5.2.4	Medidas de resistividade	128
5.2.5	Medidas de magnetização	130
5.3	Resultados e discussão	131
6	Conclusões	179
7	Trabalhos futuros	183
8	Apêndice A	185
8.1	Supercondutores anisotrópicos e teorias de flutuação.	185

Lista de Figuras

1.1	Resistividade de metais apresentando impurezas e/ou defeitos e resistividade de um condutor perfeito.	22
1.2	Gráfico da resistência do Hg em função da temperatura segundo referência (4)	23
1.3	Diagrama de fase para um supercondutor do tipo I	24
1.4	Diferença entre um supercondutor e um metal normal quando submetidos as sequências de medidas magnéticas ZFC(zero field cooled) e FC (field cooled).	25
2.1	Comportamento dos supercondutores tipo I e tipo II na presença de um campo magnético.	33
2.2	Diagrama de fase para supercondutores do tipo I.	34
2.3	Diagrama de fase para supercondutores do tipo II.	34
2.4	Mínimo da energia livre de G-L para $T > T_c$	45
2.5	Mínimo da energia livre de G-L para $T < T_c$	45
3.1	Perovskita simples com átomo tipo A na origem. Assumimos que a origem está localizada no centro do cubo.	53
3.2	Perovskita simples com átomo tipo B na origem. Assumimos que a origem está localizada no centro do cubo.	54
3.3	Estrutura perovskita complexa.	55
3.4	Formação da célula unitária de estrutura perovskita.	56
3.5	Formação da célula unitária da estrutura Ruddlesden-Popper com $n = 2$	57

3.6	Estrutura Ruddlesden-Popper deficiente de oxigenio no caso extremo $n = \infty$	59
3.7	Estrutura detalhada do BSCCO.	60
3.8	YBCO formada a partir blocos com arranjos atômicos tipo P e IL. . . .	61
3.9	Configuração das camadas para o átomo de cobre com número de co- ordenação 4,5 e 6 respectivamente.	62
3.10	Empilhamento de blocos ativos e blocos reservatório de cargas.	63
3.11	Acoplamento entre as camadas supercondutoras e dentro das ca- madas supercondutoras.	64
3.12	Vórtices em forma de panquecas.	65
3.13	Grãos monocristalinos supercondutores separados por regiões de fase secundárias.	66
3.14	Estrutura do $TRBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	68
3.15	Estrutura do $TRBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ detalhada.	70
3.16	Estrutura do CLBCO.	71
3.17	Diagrama de fase do CLBCO.	72
3.18	Diagrama de fase do CLBCO ampliado	73
4.1	Processo de formação dos grãos	80
4.2	Processo de difusão dos íons.	81
4.3	Difração de raios-x	87
4.4	Vários planos atômicos e seus espaçamentos d em um cristal cúbico simples e os índices de Miller dos planos atômicos deste cristal.	88
4.5	Ilustração dos planos num cubo.	88
4.6	Difração de raios-x pela geometria Bragg-Brentano ou $\theta - 2\theta$	91
4.7	Difração de raios-x pela geometria Seemann-Bohlin.	92
4.8	Processo de interação do feixe de elétrons com a amostra.	95
4.9	Diagrama esquemático do processo de operação do MEV.	96
4.10	Microscopia usando o SEI.	97
4.11	Microscopia usando o BEI. Regiões claras, fase CLBCO, regiões es- curas ligas de Ba-S-O.	97
4.12	Sequências de lentes de amplificação no MEV.	102

4.13	Campo total de elétrons versus potencial de superfície da amostra.	104
4.14	Histograma de energia obtido por um típico EDS.	108
4.15	Sensibilidade dos detectores em função da energia.	109
4.16	Comparação entre os espectros obtidos por um EDS e por um WDS.	111
4.17	Sistema de medidas de resistividade elétrica	114
4.18	Sistema de detecção do SQUID	119
4.19	SQUID dc	120
4.20	Ilustração do padrão de interferência para a corrente total máxima	121
5.1	Pureza e temperatura de secagem dos reagentes	123
5.2	Estequiometria das amostras de CLBCO dopados com NiS.	124
5.3	Estequiometria das amostras de CLBCO dopados com ZnS.	124
5.4	Temperatura e tempo dos tratamentos térmicos aplicados as amostras.	125
5.5	Diagrama esquemático do sistema de medidas de difração de raios-x.	126
5.6	Fator de ocupação e posição atômicas da célula cristalina do CLBCO.	127
5.7	Amostra pintada com faixas de tinta de prata.	129
5.8	Amostras no suporte com os contatos.	129
5.9	Temperaturas críticas extraídas das medidas de resistividade elétrica.	129
5.10	Temperaturas críticas extraídas das medidas de magnetização.	130
5.11	Difração de raios-x das amostras de CLBCO A pura.	131
5.12	Análise Rietveld da amostras de CLBCO A pura primeiro tratamento.	132
5.13	Análise Rietveld da amostras de CLBCO A pura segundo tratamento.	133
5.14	Resistência das amostras de CLBCO A pura em função da temperatura.	134
5.15	Microscopia da amostra de CLBCO A pura.	135
5.16	Microscopia da amostra de CLBCO A dopadas com 1% NiS.	136
5.17	DRX das amostras de CLBCO A dopadas com NiS.	137
5.18	DRX das amostras CLBCO B dopado com NiS após o primeiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.	138
5.19	DRX das amostras CLBCO B dopado com NiS após o segundo tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.	139
5.20	DRX das amostras CLBCO B dopado com ZnS após o primeiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.	140

5.21	DRX das amostras CLBCO B dopado com ZnS após o quarto tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.	141
5.22	MEV da amostra CLBCO B dopado com 1 % NiS após segundo tratamento. As regiões com mesma tonalidade representam nesta figura regiões com mesma estequiometria, a presença de pontos escuros indicam presença de buracos podendo também em alguns casos representar grãos com simetria semi-circular indicando presença de fases espúrias Ca-O, Ba-S-O como indicado na figura.	142
5.23	MEV da amostra CLBCO B dopado com 10 % ZnS após o quarto tratamento. As regiões mais escuras com forma aproximadamente tetragonal possuem a fase do CLBCO enquanto que as regiões claras com forma semi-circular representam impurezas Ca-O, Ba-S-O.	143
5.24	DRX das amostras CLBCO C dopado com NiS após o primeiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.	144
5.25	DRX das amostras CLBCO C dopado com NiS após o terceiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.	145
5.26	DRX das amostras CLBCO C dopado com ZnS após o primeiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.	146
5.27	DRX das amostras CLBCO C dopado com ZnS após o terceiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.	147
5.28	Análise Rietveld da amostras de CLBCO C pura terceiro tratamento.	148
5.29	Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 1% NiS terceiro tratamento.	149
5.30	Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 3% NiS terceiro tratamento.	150
5.31	Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 20% NiS terceiro tratamento.	151
5.32	Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 1% ZnS terceiro tratamento.	152
5.33	Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 5% ZnS terceiro tratamento.	153
5.34	Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 10% ZnS terceiro tratamento.	154

5.35	Parâmetros de rede das amostras de CLBCO C dopadas com NiS.	155
5.36	Parâmetros de rede das amostras de CLBCO C dopadas com ZnS.	156
5.37	Volume da célula unitária das amostras de CLBCO C dopadas com NiS e ZnS	157
5.38	MEV da amostra CLBCO C Pura. A figura mostra a formação de grãos com tamanhos da ordem de 100 μm	158
5.39	MEV da amostra CLBCO C dopado com 20% de ZnS. Os grãos com forma retangular indicam a formação do composto CLBCO dopado com NiS enquanto os grãos com simetria não definida representam formação de fase espúrias contendo ligas de Ca-O e Ba-S-O.	159
5.40	MEV da amostra CLBCO C dopado com 5% de ZnS. Os grãos com forma retangular indicam a formação do composto CLBCO dopado com NiS enquanto os grãos com simetria não definida representam formação de fase espúrias contendo ligas de Ca-O e Ba-S-O.	160
5.41	Comparação da estequiometria das amostras de CLBCO C pura e dopada obtidas experimentalmente com o valor teórico.	161
5.42	Resistividade das amostras dopadas com NiS.	162
5.43	Resistividade das amostras dopadas com ZnS.	163
5.44	Temperatura e largura da transição obtidos por medidas de resistividade.	164
5.45	Ajustes das curvas de resistividades das amostras de CLBCO C dopadas com NiS. Os ajustes estão representados por linhas sólidas vermelhas	166
5.46	Ajustes das curvas de resistividades das amostras de CLBCO C dopadas com ZnS. Os ajustes estão representados por linhas sólidas vermelhas.	167
5.47	Parâmetros obtidos nos ajustes de resistividade.	168
5.48	Medidas de magnetização dc ZFC nas amostras de CLBCO C dopadas com de NiS.	169
5.49	Medidas de magnetização dc FC nas amostras de CLBCO C dopadas com de NiS.	170
5.50	Medidas de magnetização dc ZFC nas amostras de CLBCO C dopadas com de ZnS.	171

5.51	Medidas de magnetização dc FC nas amostras de CLBCO C dopadas com de ZnS.	172
5.52	Temperatura de transição diamagnética e fração supercondutora das amostras de CLBCO C.	173
5.53	Medidas de susceptibilidade ac nas amostras de CLBCO C dopadas com de NiS.	174
5.54	Medidas de susceptibilidade ac nas amostras de CLBCO C dopadas com de ZnS.	175
5.55	Dados extraídos das curvas de susceptibilidade ac.	175
5.56	DRX da amostra de CLBCO com estequiometria $Ca_{0,3}La_{1,2}Ba_{1,5}Cu_3O_{7-\delta}$	176
5.57	DRX das amostras de CLBCO D dopadas com ZnS. São mostrados na figura os espectros de raios-x com a concentração de dopante crescendo gradativamente de baixo para cima na ordem 0%, 1%, 3%,5%, 7.5%, 10%, 15% e 20% de ZnS, respectivamente.	177
5.58	DRX das amostras de CLBCO D dopadas com NiS. São mostrados na figura os espectros de raios-x com a concentração de dopante crescendo gradativamente de baixo para cima na ordem 0%, 1%, 3%,5%, 7.5%, 10%, 15% e 20% de NiS, respectivamente.	178

Capítulo 1

Introdução

No início do século XX os pesquisadores se perguntavam o que aconteceria com a condutividade do material quando o mesmo fosse levado a uma temperatura muito baixa, próxima do zero absoluto. Nestas condições o sistema se encontra próximo do estado fundamental apresentando, em relação ao mesmo à temperatura ambiente, um maior grau de ordem, e, conseqüentemente, um menor número de estados acessíveis e uma menor entropia. Nesta época os pesquisadores já podiam contar com o modelo microscópico da condutividade elétrica proposto por P. Drude em 1898 e posteriormente desenvolvido por Hendrik A. Lorentz em 1905 (1). O modelo microscópico da condutividade conhecido como modelo clássico do elétron livre, relaciona a condutividade elétrica e a resistividade dos condutores ao movimento dos elétrons livres dentro do material. Neste modelo imaginamos o metal como uma rede tridimensional periódica de íons positivos, com cada íon contribuindo em média com um elétron livre. Os elétrons livres nestes materiais se unem para formar o que chamamos de gás de elétrons que se encontra em equilíbrio térmico com a rede de íons. A resistência elétrica dos materiais é atribuída às colisões deste gás de elétrons com os íons da rede. Nesse modelo, a condutividade elétrica é dada pela expressão:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m\nu} \quad (1.1)$$

onde n é a densidade de elétrons livres, e é a carga do elétron m é a massa do elétron ν é a frequência de colisão dos elétrons com os íons da rede.

Baseado nesta expressão William Kelvin propôs em 1902 que se n dependesse da temperatura, os elétrons poderiam parar quando $T = 0 K$ tornando o material isolante. No entanto se n não dependesse da temperatura, n seria constante e a resistência elétrica dos materiais se anularia em $T = 0 K$. Motivado por esta dúvida Heike Karmarling Onnes e colaboradores decidiram estudar o comportamento da resistividade dos metais em baixas temperaturas. Na época os pesquisadores "experimentais" ainda tinham um grande problema, pois não tinham como alcançar temperaturas tão baixas. Em 1908, H. K. Onnes conseguiu liquefazer o hélio pela primeira vez (2)(3), podendo então alcançar temperaturas da ordem de poucos Kelvins. Com isso H. K. Onnes conseguiu montar o melhor laboratório de baixas temperaturas da época e manteve o monopólio da liquefação do hélio líquido até 1923. A partir de então H. K. Onnes começou a estudar a resistividade dos materiais em função da temperatura, a poucos graus acima do zero absoluto. Os primeiros metais a serem estudados foram o ouro e a platina. Foi observado que a resistividade elétrica desses metais apresentava um valor aproximadamente constante em temperaturas baixas, este comportamento foi atribuído a uma resistividade residual devido a impurezas existente no material (fig. 1.1).

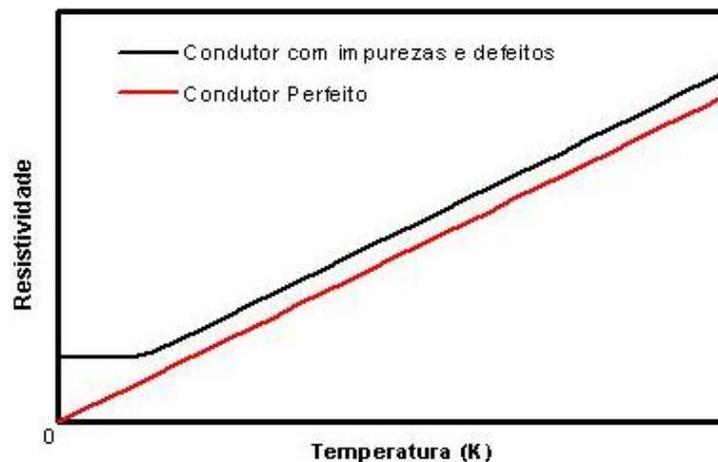


Figura 1.1: Resistividade de metais apresentando impurezas e/ou defeitos e resistividade de um condutor perfeito.

Buscando estudar materiais com alto nível de pureza H. K. Onnes decidiu estudar o mercúrio Hg que já era na época obtido com poucos traços de impurezas. Com isso ele observou que a resistência elétrica do mercúrio ia repentinamente a zero abaixo de uma certa temperatura ($T = 4,2 K$) (4) denominada de temperatura crítica (T_c), este fenômeno recebeu o nome de supercondutividade e com isso H. K. Onnes ganhou o prêmio Nobel em 1913.

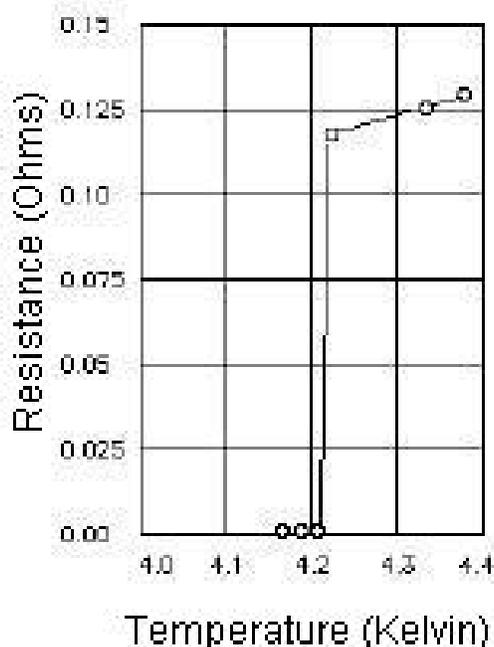


Figura 1.2: Gráfico da resistência do Hg em função da temperatura segundo referência (4)

Em 1913, H. K. Onnes observou que a supercondutividade podia ser destruída quando uma corrente elétrica suficientemente intensa, a "corrente crítica" (I_c), fosse aplicada ao material (5). Um pouco depois, em 1914, ele observou que a supercondutividade também podia ser destruída quando um campo magnético suficientemente alto, o "campo crítico" (H_c), fosse aplicado ao material. Posteriormente também se observou que o valor de campo crítico diminuía quando a temperatura era aumentada,

obtendo a curva apresentada na figura 1.3.

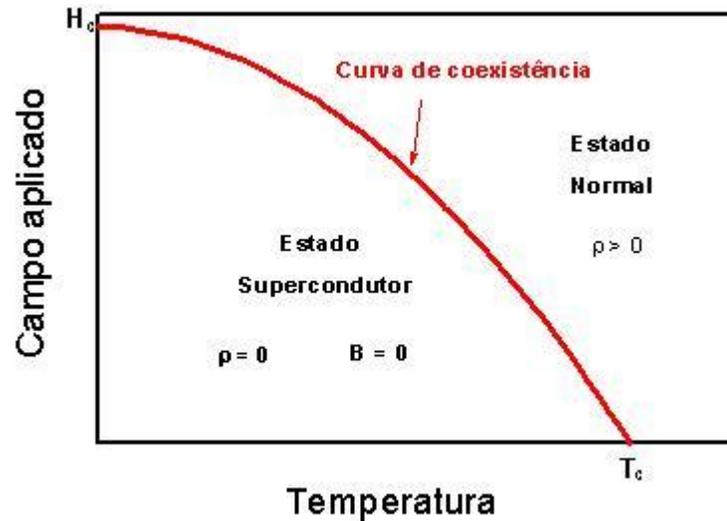


Figura 1.3: Diagrama de fase para um supercondutor do tipo I

Através desta curva foi possível se obter empiricamente o comportamento de H_c com a temperatura:

$$H_c = H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (1.2)$$

Podemos notar que esta curva apresenta uma inclinação nula em $T = 0K$ e em $T = T_c$ uma inclinação finita. Em 1916, Silsbee sugeriu, pela primeira vez, que a corrente crítica e o campo crítico poderiam estar intimamente relacionados (6) (7), isto é, ele sugeriu que o campo crítico poderia ser de fato o valor do campo necessário para criar uma corrente crítica. Após descobrir a supercondutividade H. K. Onnes continuou estudando o comportamento da resistividade em outros metais puros e constatou que outros elementos da tabela periódica também apresentavam a supercondutividade. Ele obteve a maior temperatura crítica para o Nb puro de 9,2 K (1930).

Até meados de 1930 não se tinha uma explicação para o fenômeno da supercondutividade. Na tentativa de uma descrição termodinâmica (1933-1934) C. J. Gorter e H. Casimir (8) propuseram o chamado modelo dos dois fluidos que possibilitou obter

a diferença de energia entre o estado normal e o estado supercondutor mostrando que o estado supercondutor possui uma energia menor que o estado normal. A principal virtude deste modelo foi introduzir a idéia de dois tipos de elétrons para descrever o estado supercondutor.

Por muitos anos acreditou-se que a supercondutividade se diferenciava dos metais normais apenas por apresentar a resistividade elétrica nula, acreditava-se que a transição supercondutora fosse irreversível. Esta hipótese foi totalmente descartada em 1933 por W. Meissner e R. Ochsenfeld (9). Eles observaram que um cilindro sólido, submetido a um fraco campo magnético uniforme expulsavam o fluxo magnético de seu interior quando resfriado abaixo de uma temperatura crítica T_c . Este fenômeno é conhecido como efeito Meissner.

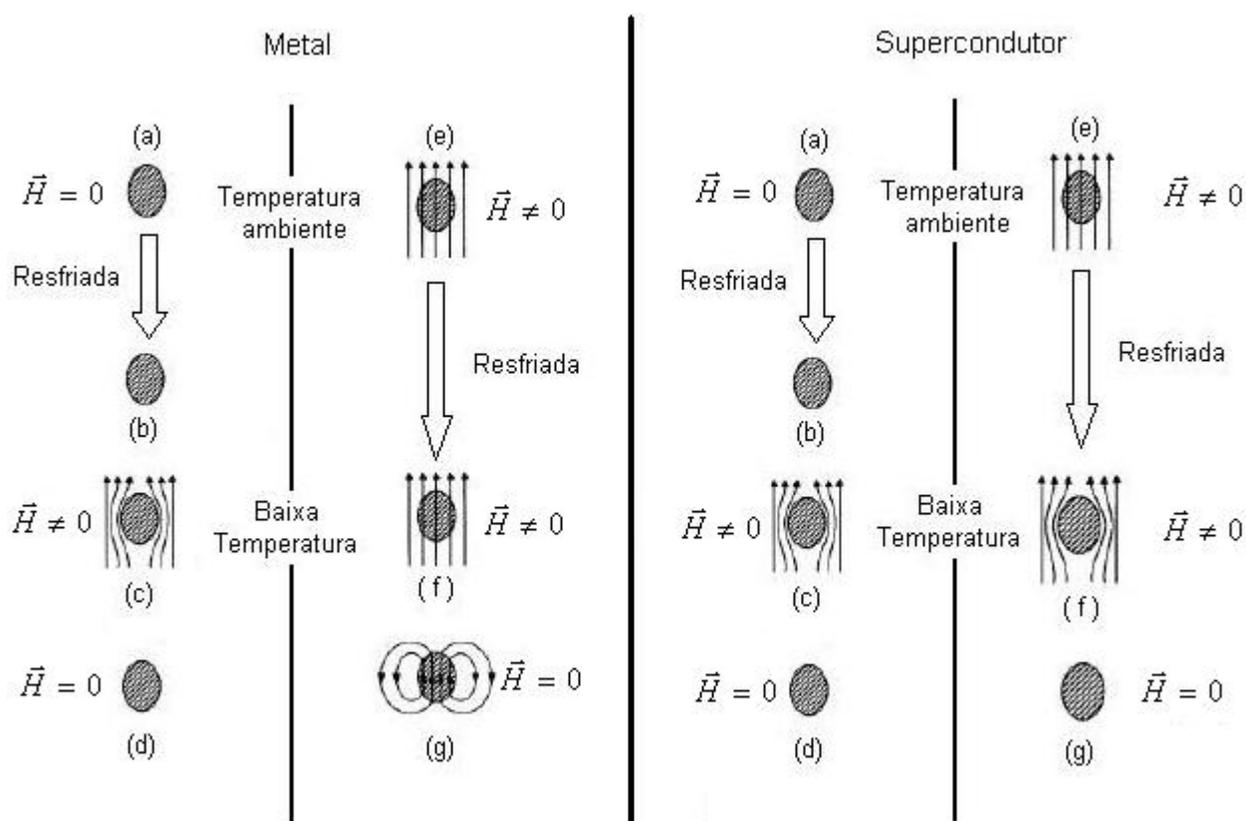


Figura 1.4: Diferença entre um supercondutor e um metal normal quando submetidos as seqüências de medidas magnéticas ZFC(zero field cooled) e FC (field cooled).

O efeito Meissner foi observado experimentalmente apenas em 1934 e 1935 através das pesquisas de K. Mendelssohn, J. D. Babbitt e outros (10). Em todos estes experimentos, a expulsão do fluxo magnético mostrou-se ser incompleta, isto é, mesmo em metais puros uma pequena quantidade de fluxo magnético permanece na amostra, e esse montante de fluxo magnético cresce à medida que aumenta o nível de impureza e defeitos da rede cristalina do material. Um pouco depois foi verificado que este fenômeno de expulsão é um pouco mais complicado do que se imaginava, pois ele depende da forma e da pureza da amostra. As extensões desses experimentos levaram à descoberta dos supercondutores tipo II.

Em 1937, os irmãos H. e F. London formularam a primeira teoria fenomenológica para as propriedades eletromagnéticas do estado supercondutor (11), (12). Eles verificaram que o campo magnético decrescia exponencialmente, ao invés do desaparecer abruptamente na superfície do material, com isso eles conseguiram prever a existência de um comprimento característico de decaimento do campo magnético λ , chamado depois de comprimento de penetração magnética ou comprimento de penetração London. Esta hipótese foi confirmada por Shoenberg em 1940 (13).

Em 1938, H. Welker mostrou que se assumirmos um gap da ordem de kT_c no espectro de excitação eletrônica de um supercondutor, podemos explicar o diamagnetismo perfeito, o comportamento do calor específico, a dependência da temperatura do campo crítico $H_c(T)$, e um pouco da condutividade infinita. A primeira indicação experimental do gap no espectro eletrônico foi derivada por Baunt e Mendelssohn, em 1946, em uma medida de efeito Thomson (14).

Paralelamente a busca do entendimento do fenômeno da supercondutividade, novos materiais continuavam sendo encontrados. Em 1941, E. Justi descobriu a supercondutividade em materiais formados por ligas binárias do tipo NbO e NbN com temperatura de transição de 13 K e 16.63 K, respectivamente. Estes compostos foram chamados de composto do tipo B1.

Em 1950, L. D. Landau e V. L. Ginzburg (15) formularam uma teoria baseada num parâmetro de ordem complexo que representa uma função de onda macroscópica, cujo módulo quadrado é a densidade de portadores de cargas da fase supercondutora, a densidade de superelétrons. Juntamente com esta teoria foram introduzidos dois

novos parâmetros, o comprimento de coerência dependente da temperatura $\xi(T)$ e o parâmetro κ conhecido como parâmetro de Ginzburg-Landau.

Em 1953, A. B. Pippard (16) demonstrou que o comprimento de penetração λ_0 em temperatura nula não é uma característica constante do metal, como previa London, mas depende da presença de impurezas. Ele propôs que a relação local entre a supercorrente e o potencial vetor existente nas equações de London deveria ser trocada por uma relação não local, e introduziu um novo comprimento característico ξ_0 interpretado como o comprimento de coerência da função de onda supercondutora. Assim, ξ_0 representa uma dimensão característica em que a função de onda possui propriedades similares e é análogo ao comprimento de coerência de Ginzburg-Landau longe da temperatura crítica, com isso foi possível obter um novo comprimento de penetração dado por (17) (18),

$$\lambda = \lambda_L \left(\frac{\xi_0}{l} \right)^{1/2} \quad (\lambda \gg l, \xi_0 \gg l) \quad (1.3)$$

Em 1956, L. N. Cooper (19) baseado nos estudos de Fröhlich (20) verificou que dois elétrons podem ser ligados por um potencial atrativo e que esta configuração é mais estável no regime supercondutor. Ele verificou também que esses elétrons ligados ocupariam estados de momentum e spin de módulos iguais e direções opostas e seriam responsáveis pela supercorrente. Foi verificado que a energia de ligação Δ de um par de elétrons depende exponencialmente do parâmetro $V_0 D_E(F)$, onde $D_E(F)$ é a densidade dos estados na superfície de Fermi, e V_0 é o potencial de interação válido para níveis próximos do nível de Fermi.

Em 1957, L. N. Cooper juntamente com J. Bardeen e J. R. Schrieffer propuseram a teoria BCS (21) baseada na formação de pares de elétrons intermediados por fônons que são responsáveis pela propagação da supercorrente sem dissipar energia. Esta teoria formulada a partir de primeiros princípios se mostrou adequada para descrição de supercondutores isotrópicos "tipo s". A teoria BCS não menciona nada sobre a supercondutividade em materiais anisotrópicos ou não homogêneo com o parâmetro de ordem variando no espaço.

No mesmo ano do anúncio da teoria BCS, A. A. Abrikosov (22) estudou os limites

da teoria de Ginzburg-Landau com $\kappa \gg 1$ e $\kappa \ll 1$, ele observou que a supercondutividade podia coexistir com regiões normais para $\kappa > \sqrt{1/2}$ o que corresponde a um regime onde o material é submetido a grandes campos magnéticos. Foi verificado também que o fluxo campo magnético penetra no supercondutor acima de um certo campo crítico chamado de campo crítico inferior H_{c1} na forma de linhas quantizadas de campo magnético chamadas de vórtices e que a supercondutividade deixa de existir quando o campo ultrapassa um valor denominado de campo crítico superior H_{c2} que pode ser bem maior que o campo crítico termodinâmico H_c . A partir daí os supercondutores foram divididos em duas classe chamadas de supercondutores do tipo I apresentando um $\kappa < \sqrt{1/2}$ e de supercondutores do tipo II com $\kappa > \sqrt{1/2}$. Em 1959, L. P. Gor'kov (23) mostrou que a teoria de Ginzburg-Landau poderia ser obtida como limite da teoria microscópica da supercondutividade a teoria BCS.

Em 1962, B. D. Josephson (24) verificou que uma supercorrente constituída de pares correlacionados de elétrons, pode fluir através de uma junção supercondutor-isolante-supercondutor (SIS) sem nenhuma tensão através da barreira, desde que a camada isolante fosse suficientemente fina. Este efeito é chamado de efeito Josephson dc. Este efeito foi posteriormente comprovado em laboratório e permitiu mostrar consequência da física quântica em escala macroscópica e proporcionou a aplicação tecnológica de dispositivos supercondutores para detecção de campos magnéticos muito pequenos. Por essa descoberta, B.D. Josephson recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1973.

A busca por materiais supercondutores com maiores temperaturas críticas continuava. Até meados de 1970 a maior temperatura crítica obtida foi de 16, 63 K para a liga binária de NbN , obtida em 1930 por E. Justi.

Em 1974, B. T. Matthias descobriu a supercondutividade em um grande número de materiais intermetálicos do tipo A_3B onde A é um metal de transição com a camada d não preenchida e B é um semimetal como Sn, Al, Ga, Si e Ge. Posteriormente, estes compostos foram chamados de compostos do grupo A-15. A maior temperatura crítica obtida nesses compostos foi de 23, 2 K para o composto Nb_3Ge . B. T. Mathias especulou que não haveria supercondutores com temperaturas críticas maiores que 26 K. A supercondutividade entra então numa fase de declínio devido à falta de perspectiva

de se obter materiais com temperaturas críticas mais elevadas e ao encarecimento das pesquisas, por exigirem o hélio líquido como líquido criogênico para sua execução.

Em 1986, os cientistas J. G. Bednorz e K. A. Muller (25), pesquisadores da IBM, descobriram a supercondutividade em uma nova classe de materiais a base de $La - Ba - Cu - O$ com temperatura de transição de aproximadamente $30K$ revolucionando as pesquisas na área da supercondutividade. Vários grupos de pesquisa do mundo inteiro entraram numa corrida em busca de materiais de transição com temperaturas de transição cada vez mais elevadas, surgindo então os chamados supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC - do inglês High temperature superconductors).

Em 1987, os físicos americanos Paul Chu e Maw-Kuen Wu (26) descobriram a supercondutividade no composto por Y-Ba-Cu-O com temperatura crítica de $93 K$ o que possibilitou o uso de nitrogênio líquido ao invés de hélio como líquido criogênico para o estudo das propriedades supercondutoras. Após esta descoberta muitos estudos de substituição e dopagem neste material foram feitos. Estes estudos ajudaram a descobrir novos supercondutores com temperatura de transição ainda maiores.

Em 1988, foi descoberta supercondutividade a $110 K$ no sistema Bi-Ca-Sr-Cu-Cu-O (27) e a $125 K$ no composto a base de Tl-Ca-Ba-Cu-O (28). Em 1993, é descoberta a supercondutividade num composto a base de Hg-Ba-Ca-Cu-O, com temperatura crítica de aproximadamente $135 K$ (29) podendo chegar a $160 K$ sob pressão, estes materiais mantêm hoje as maiores temperaturas críticas supercondutoras já encontradas.

Na década de 1990 foi relatada a coexistência de supercondutividade com magnetismo (30)(31). Estas propriedades tem chamado bastante atenção. Os compostos que exibem este comportamento na classe dos HTSC são em geral à base de Ru com composição nominal $RuSr_2RECu_2O_8$ ($Ru - 1212$) e $RuSr_2(RE_{2-x}Ce_x)Cu_2O_{10-\delta}$ ($Ru - 1222$) com $RE = Gd, Eu$ (31)(32).

Em 2000, J. H. Schon (33) anunciou a supercondutividade em compostos a base de C_{60} com T_c variando até $52K$ quando submetidos a uma tensão elétrica. Em 2001, descobriu-se a supercondutividade no composto intermetálico MgB_2 (34), com temperatura crítica de $40K$, essa descoberta deu um novo fôlego às pesquisa na área de supercondutividade. Recentemente, tem sido verificado a supercondutividade em outros diboratos com temperaturas de transição em torno de $40K$. Estes materiais

apresentam características importantes, como a dureza mecânica, que podem torná-los viáveis em aplicações tecnológicas.

Ainda não há um consenso sobre os mecanismos responsáveis pela supercondutividade nos HTSC. Até agora não existe uma teoria microscópica capaz de descrever completamente o mecanismo responsável pela a supercondutividade nos HSTC. Há várias especulações sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade. Dentre eles se destacam os mecanismos: de interação elétron-fônon, da supercondutividade mediada por interação entre spins (35) dentre outros (36).

Vários estudos têm sido feitos buscando obter novos materiais e comparando os seus resultados para esclarecer as dúvidas sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade nos HTSC. Há, também, muitos estudos visando a aplicação tecnológica desses compostos. Estes estudos visam tornar o material mais dúctil, melhorar a qualidade dos grãos em amostras granulares, criar centros de aprisionamentos de vórtices de forma regular promovendo o aumento da corrente crítica (40).

Apesar dos HTSC serem ainda pouco usados em aplicações tecnológicas, a supercondutividade hoje já contribui com importantes aplicações para a sociedade. Por exemplo, fios supercondutores são utilizados na construção de bobinas permitindo gerar campos magnéticos muito intensos, que são usados na técnica de imagem por ressonância magnética (IRM) para diagnósticos clínicos na medicina, em estudos de moléculas complexas por (RMN), para confinamento de plasma nos reatores nucleares por fusão, em aceleradores de partículas e em sensores de baixos campos magnéticos "SQUID's".

A supercondutividade é um fenômeno interessante que permite observar efeitos quânticos em escalas macroscópicas. Além de ser de extremo interesse da sociedade ela também serve como veículo para desenvolver conceitos chaves e métodos na física teórica. Visando contribuir para o esclarecimento de algumas das questões acima, estudamos, nesse trabalho, os efeitos da dopagem do supercondutor do CLBCO por sulfetos metálicos magnéticos e não magnéticos.

Capítulo 2

Descrição das propriedades supercondutoras

2.1 Propriedades básicas de um supercondutor

Desde a descoberta da supercondutividade em 1911 por H. K. Onnes até os dias atuais, muitos materiais apresentam a supercondutividade, no entanto as propriedades fundamentais, comuns a todos os materiais supercondutores, foram descobertas antes da metade de século XX, são elas:

- Resistividade elétrica nula (1911)
- Diamagnetismo perfeito (1933)

Neste capítulo, detalharemos a termodinâmica do estado supercondutor e o modelo dos dois fluidos, bem como as principais teorias fenomenológicas usadas desde sua descoberta para explicar este fenômeno: a teoria de London e a teoria de Ginzburg-Landau.

2.2 Termodinâmica do estado supercondutor

A termodinâmica do estado supercondutor foi o primeiro tipo de análise feita nos materiais supercondutores. Com esta análise foi possível descrever as principais propriedades termodinâmicas do estado supercondutor.

Em 1913, H. K. Onnes mostrou que a supercondutividade podia ser destruída por um campo magnético, posteriormente foi constatado que para um supercondutor do tipo I,

$$B = 0 \quad \text{para} \quad H < H_c \quad (2.1)$$

$$B = \mu_0 H \quad \text{para} \quad H > H_c \quad (2.2)$$

e para um supercondutor do tipo II,

$$B = 0 \quad \text{para} \quad H < H_{c1} \quad (2.3)$$

$$B = n\Phi_0 \quad \text{para} \quad H_{c1} < H < H_{c2} \quad (2.4)$$

$$B = \mu_0 H \quad \text{para} \quad H > H_{c2} \quad (2.5)$$

onde $\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Vs} = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$ é o quantum de fluxo magnético.

Com isso, no plano B-H temos que:

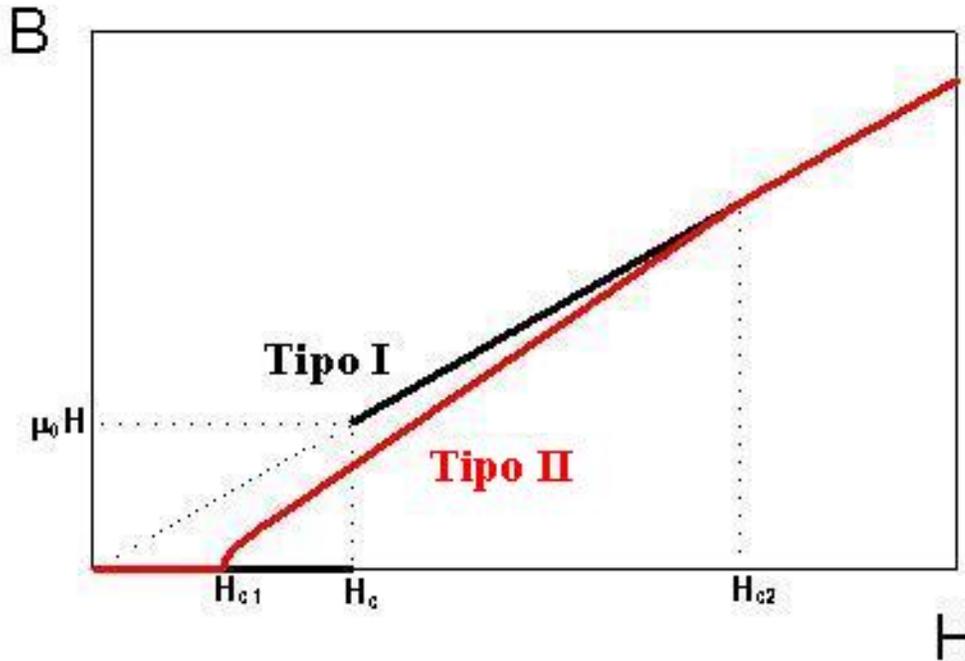


Figura 2.1: Comportamento dos supercondutores tipo I e tipo II na presença de um campo magnético.

Logo em seguida, foi observado que a relação do campo crítico com a temperatura é dada por:

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right], \quad (2.6)$$

onde T_c é a temperatura crítica do material quando não há campo externo aplicado. O diagrama de fase no plano $H - T$ é representado por:

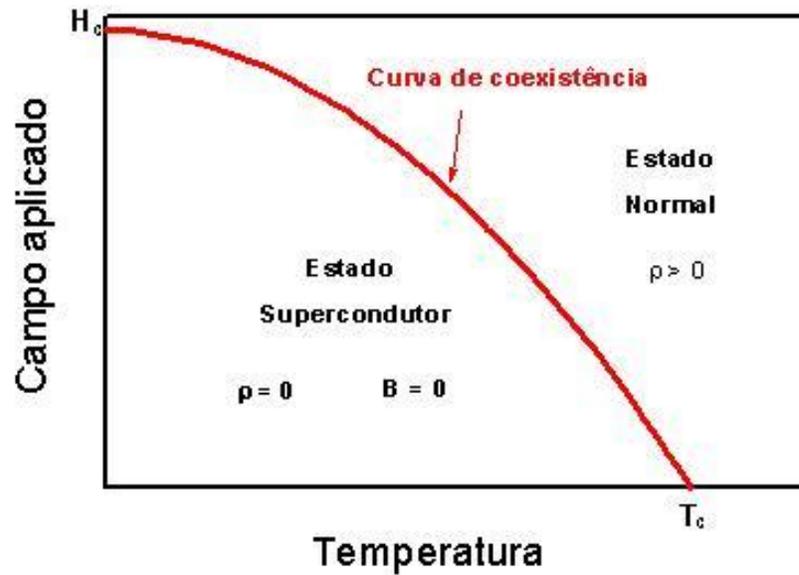


Figura 2.2: Diagrama de fase para supercondutores do tipo I.

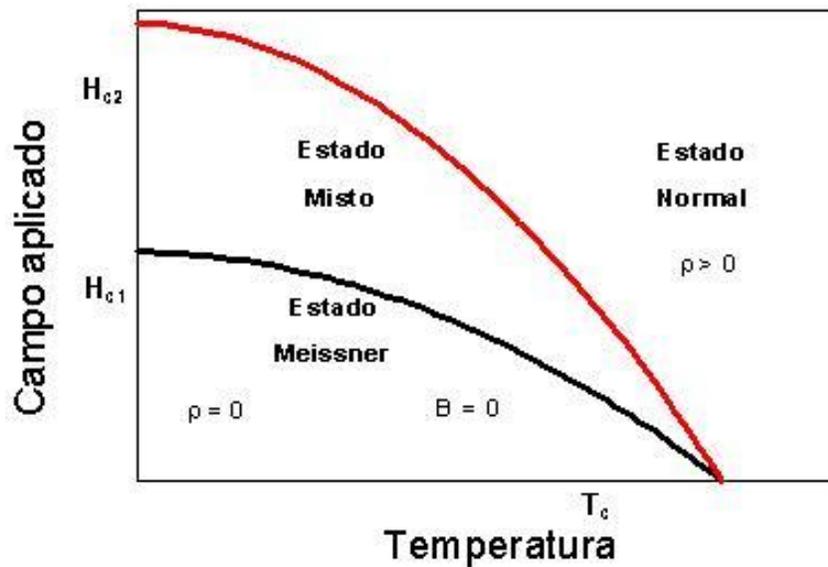


Figura 2.3: Diagrama de fase para supercondutores do tipo II.

Posteriormente, foi verificado que a transição normal-supercondutor é uma transição reversível e que o estado normal e o estado supercondutor podem ser considerados como macroestados termodinâmicos. No tratamento termodinâmico, a diferença de energia livre de Gibbs por unidade de volume entre o estado normal e o estado supercondutor é dada por:

$$g_n(T, 0) - g_s(T, 0) = \frac{\mu_0}{2} H_c^2(T) \quad (2.7)$$

O fator $\frac{\mu_0}{2} (H_c)^2(T)$ é chamado de energia de condensação na temperatura T. Esta energia está associada a energia que deve ser doada para que as correntes de blindagem e os pares de Cooper sejam destruídos. Com isso a diferença da entropia por unidade de volume ao longo da curva de coexistência é dada por,

$$s_n - s_s = -\mu_0 H_c(T) \frac{dH}{dT} \quad (2.8)$$

Substituindo a equação (2.6) temos:

$$s_n - s_s = 2\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c} \left(\frac{T}{T_c} - \frac{T^3}{T_c^3} \right) \quad (2.9)$$

Conseqüentemente, a mudança na capacidade calorífica por unidade de volume na transição é dada por:

$$c_n - c_s = \left(T \frac{d(s_n - s_s)}{dT} \right)_{H_c} \quad (2.10)$$

$$c_n - c_s = 2\mu_0 \frac{H_c^2(0)}{T_c} \left[\frac{T}{T_c} - \left(\frac{3T}{T_c} \right)^3 \right] \quad (2.11)$$

Podemos ver que a entropia do estado normal é maior que a entropia do estado supercondutor, e que tomando $T = T_c$ nas equações acima podemos ver que a transição é contínua na entropia e descontínua no calor específico, isto é, na ausência de campos externos a transição de fase é de segunda ordem. Quando um campo magnético é aplicado H_{ap} , aparece um termo na energia livre de Gibbs (2.7) proporcional a H_{ap}^2 e independente da temperatura T . Este termo não provoca mudanças drásticas na diferença de entropia e a temperatura crítica neste caso é dada por:

$$T_c = T_c(H_{ap}) = T_c(0) \left[1 - \frac{H_{ap}}{H_c(0)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Isto resulta numa descontinuidade na entropia, já que a transição ocorre quando o campo aplicado for igual ao campo crítico. Portanto na presença de um campo externo a transição é de primeira ordem.

2.3 Modelo dos dois fluidos

Este modelo foi proposto em 1934 por C. J Gorter e H. B. G. Casimir, eles sugeriram a existência de dois tipos de elétrons, os elétrons normais e existindo numa fração $(1-x)$ e os elétrons supercondutores e^* , ou superelétrons, com uma fração de (x) , onde abaixo de T_c temos $0 \leq x \leq 1$. Eles assumiram que a entropia do estado supercondutor é devido a desordem dos elétrons normais e a energia livre dos elétrons normais era dada por:

$$g_x(T) = -\frac{1}{2}\gamma T^2 \quad (2.13)$$

Assumindo que a diferença de energia livre entre os elétrons normais e os elétrons supercondutores é dada por (2.7) e assumindo que em $T = 0$ $K \rightarrow H_c(0) = H_0$ e $g_n(T = 0) = 0$ temos,

$$g_s(t) = -\frac{\mu_0 H_0^2}{2} \quad (2.14)$$

Portanto, para uma amostra supercondutora a energia livre de Gibbs na faixa $0 \leq T \leq T_c$ é escrita como:

$$g(x, T) = f_1(x)g_s(T) + f_2(1-x)g_n(T), \quad (2.15)$$

onde $f_1(x) = x$ é a fração de elétrons supercondutores $f_2(1-x) = (1-x)^\alpha$ é a fração de elétrons normais.

Sendo assim a energia livre pode ser escrita como:

$$g(x, T) = -x\frac{\mu_0 H_0^2}{2} - (1-x)^\alpha \frac{\gamma T^2}{2} \quad (2.16)$$

Minimizando a energia livre com relação a fração de elétrons podemos encontrar a condição de equilíbrio que é dada por,

$$\left(\frac{\delta g(x, T)}{\delta T} \right)_{T, H_0} = 0 \quad (2.17)$$

$$\alpha(1-x)^{\alpha-1} = -\frac{\mu_0 H_0^2}{\gamma T^2} \quad (2.18)$$

Assumindo que em $T = T_c \longrightarrow x = 0$ temos,

$$\gamma = -\frac{\mu_0 H_0^2}{\alpha T_c^2} \quad (2.19)$$

Substituindo este valor na expressão (2.18) obtemos,

$$x = 1 - t^{\frac{2}{1-\alpha}} \quad (2.20)$$

onde

$$t = \frac{T}{T_c}$$

Finalmente, a energia livre pode ser escrita como,

$$g(x, T) = - \left[1 - t^{\frac{2}{1-\alpha}} \left(\frac{\mu_0 H_0^2}{2} \right) - t^{\frac{2\alpha}{1-\alpha}} \left(\frac{\gamma T^2}{2} \right) \right] \quad (2.21)$$

Podemos agora obter facilmente as funções termodinâmicas:

$$s(x, T) = -\frac{\partial g(x, T)}{\partial T} = \gamma T_c t^{\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)} \quad (2.22)$$

$$c(x, T) = -T \frac{\partial s(x, T)}{\partial T} = \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right) \gamma T_c t^{\left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha}\right)} \quad (2.23)$$

O parâmetro α é ajustado com grande precisão por medidas de calorimetria onde se obtém:

$$\alpha = \frac{1}{2}$$

Daí concluímos que :

$$x = 1 - t^4 \quad (2.24)$$

$$\gamma = -\frac{2\mu_0 H_0^2}{T_c} \quad (2.25)$$

$$s(x, T) = -\frac{2\mu_0 H_0^2}{T_c} T_c t^3 \quad (2.26)$$

$$c(x, T) = -3\frac{2\mu_0 H_0^2}{T_c} T_c t^3 \quad (2.27)$$

A maior virtude deste modelo foi introduzir a idéia de dois tipos de elétrons para descrever o estado supercondutor.

2.4 Teorias fenomenológicas

2.4.1 Teoria de London

Proposta pelos irmãos Fritz e Heinz London, em 1935, esta teoria dá uma boa descrição do comportamento eletrodinâmico do estado supercondutor, sendo válida em temperaturas entre 0 e T_c . Esta teoria é capaz de descrever as propriedades eletromagnéticas dos supercondutores como o efeito Meissner e as correntes de blindagem. A

teoria de London ainda prevê um comprimento de decaimento do campo magnético dentro das amostras supercondutoras. Esta teoria assume a existência de elétrons normais e de elétrons supercondutores ou superelétrons dentro do material, e que a densidade total de corrente é dada por:

$$j = j_s + j_n, \quad (2.28)$$

onde, j_s é a densidade de corrente dos superelétrons e é dada por,

$$j_s = n_s e^* v_s \quad (2.29)$$

n_s → é a densidade de superelétrons.

e^* → é a carga elétrica da superpartícula $e^* = 2e$.

v_s → é a velocidade dos superelétrons.

j_n é a densidade de corrente dos elétrons normais e é dada por,

$$j_n = n e v_d \quad (2.30)$$

n → é a densidade de elétrons normais.

e → é a carga elétrica do elétron

v_d → é a velocidade dos elétrons normais

Eles consideraram que as partículas supercondutoras, por serem superelétrons, não são espalhados por impurezas e nem por fônons. Conseqüentemente os superelétrons são acelerados livremente por um campo elétrico, e a sua equação de movimento pode ser dada pela lei de Newton,

$$m^* \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right) = e^* \vec{E} \quad (2.31)$$

onde $m^* = 2m$ é a massa da superpartícula, e m é a massa do elétron, com isso temos que:

$$\frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{ne^{*2}}{m^*} \vec{E} \quad (2.32)$$

Esta equação destaca a condutividade perfeita de um supercondutor, pois os superelétrons são acelerado pelo menor valor de campo elétrico.

H. e F. London assumiram que,

$$\vec{B} = -\frac{m}{ne^2} \nabla \times \vec{j} \quad (2.33)$$

Usando a lei de Ampère, $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}$ e usando a identidade $\nabla \times \nabla \times \vec{B} = \nabla(\nabla \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B}$, temos:

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} = 0, \quad (2.34)$$

onde,

$$\lambda_L = \left(\frac{m^*}{n_s \mu_0 e^{*2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

é o comprimento de penetração do campo magnético dentro do supercondutor, também conhecido como comprimento de penetração London. Esta equação é conhecida como

equação de London, supusemos na equação acima que o meio é isotrópico, linear e uniforme, portanto $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$.

Se considerarmos $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$ e substituirmos \vec{B} e \vec{j} na equação 2.33 temos a relação local entre \vec{A} e \vec{j} dada por,

$$\vec{A} + \mu_0 \lambda_L^2 \vec{j} = 0 \quad (2.36)$$

Esta relação é equivalente a afirmar que o momento linear dos superéletrons é nulo, $\vec{p}_s = 0$.

Mais tarde, em 1953, Pippard obteve também um comprimento de coerência ξ que estabelece uma escala espacial onde o parâmetro de ordem $|\Psi(r)|$ varia significativamente. Pippard considerou que o campo magnético penetra numa espessura ξ contribuindo para as supercorrentes, com isso ele obteve uma relação não local entre j e \vec{A} dada por:

$$\vec{j}(\vec{r}) = -\frac{3}{4\pi\xi_0\Lambda_c} \int \left(\frac{(\vec{A}(\vec{r}') \cdot \vec{R})\vec{R}}{R^4} \right) e^{-R/\xi} d\vec{r}' \quad (2.37)$$

onde

$$\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$$

$$\xi_0 = a \frac{\hbar v_f}{kT_c}$$

$$\Lambda_c = \frac{m}{n_s e^2}$$

Segundo Pippard, a densidade de corrente deve ser reduzida por um fator λ/ξ_0 onde ξ_0 é o comprimento em que não há variação significativa de \vec{A} no espaço, e a é uma constante da ordem de 1.

ξ_0 é equivalente ao caminho livre médio na eletrodinâmica não local dos metais normais. Com isso é possível prever a variação de λ com temperatura que é dada por,

$$\lambda^2(T) = \lambda^2(0) \frac{T_c^4}{T_c^4 - T^4} \quad (2.38)$$

Podemos notar também que a densidade de elétrons também varia com a temperatura, e é dada por:

$$n_s(T) = n_s(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right) \quad (2.39)$$

onde n_s é o parâmetro de ordem e é constante no espaço.

2.4.2 Teoria de Ginzburg-Landau

A teoria de Ginzburg-Landau para a supercondutividade foi trazida da teoria de transição de fase de segunda ordem proposta por Landau para o ferromagnetismo. Esta teoria é baseada num parâmetro de ordem complexo $\Psi(r) = |\Psi(r)|e^{i\theta}$, onde θ é um fator de fase, e

$$|\Psi(r)|^2 = n_s \quad (2.40)$$

onde n_s é a densidade de elétrons supercondutores.

Com esta teoria é possível estudar situações onde o parâmetro de ordem varia no espaço. Considerando um supercondutor homogêneo em campo nulo $H = 0$ temos que em $T \approx T_c$

$$|\Psi(r)|^2 \ll 1. \quad (2.41)$$

Assim sendo a energia livre de Gibbs por unidade de volume pode ser expandida em termos do parâmetro de ordem e é dada por:

$$g_s = g_n + \alpha |\Psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(r)|^4 + \dots, \quad (2.42)$$

onde

$g_n \rightarrow$ é a energia livre de Gibbs do estado normal

$\alpha |\Psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(r)|^4 \rightarrow$ corresponde à energia de condensação do estado supercondutor.

Minimizando esta energia com respeito ao parâmetro de ordem, i.e.,

$$\frac{dg_s}{d|\Psi(r)|} = 0 \quad (2.43)$$

obtemos que a energia livre apresenta no estado supercondutor um mínimo em

$$|\Psi(r)|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (2.44)$$

e, no estado normal, um mínimo em

$$|\Psi(r)|^2 = 0. \quad (2.45)$$

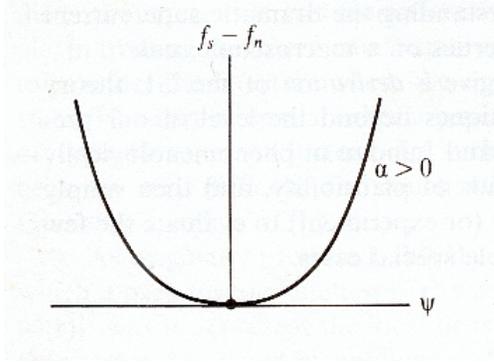


Figura 2.4: Mínimo da energia livre de G-L para $T > T_c$.

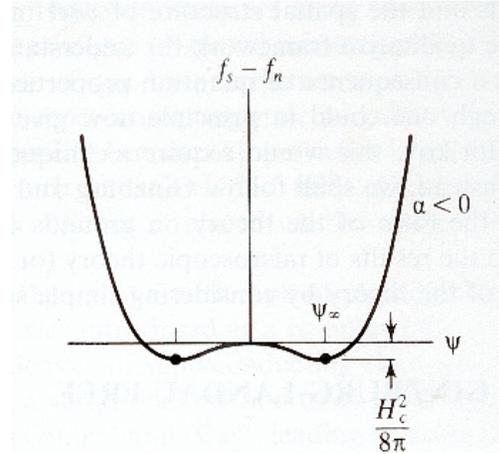


Figura 2.5: Mínimo da energia livre de G-L para $T < T_c$.

Então a energia livre pode ser escrita no mínimo como,

$$g_s = g_n - \frac{\alpha^2}{2\beta}, \quad (2.46)$$

onde $\alpha^2/2\beta$ corresponde à energia de condensação por unidade de volume. Esta energia é igual a energia necessária para quebrar os pares de Cooper e levar o material ao estado normal. A análise da estabilidade do sistema permite verificar que para que haja um mínimo devemos ter,

$$\frac{d^2 g_s}{|\Psi(r)|^2} = \beta > 0 \quad (2.47)$$

Com isso verificamos que para:

$$T = T_c \quad \longrightarrow \quad \alpha = 0$$

$$T < T_c \quad \longrightarrow \quad \alpha < 0$$

Supondo que

$$\alpha(T) = \alpha' \frac{T - T_c(0)}{T_c(0)} \quad (2.48)$$

$$\beta(T) = \beta \quad (2.49)$$

onde,

$T_c(0)$ é a temperatura de transição na aproximação de campo médio.

Substituindo as equações (2.48) e (2.49) na equação (2.46) temos:

$$H_c(T) = \alpha' \frac{T - T_c(0)}{T_c(0)} \sqrt{\frac{1}{\mu_0 \beta}} \quad (2.50)$$

Considerando agora que a amostra está submetida a um campo magnético $H \gtrsim 0$, a energia livre deverá ser acrescida de dois termos correspondentes à densidade de energia magnética $\frac{H^2}{2\mu_0}$ e à energia cinética da supercorrente $\frac{1}{2m^*} (-i\hbar\nabla\Psi - e^*A\Psi)^2$

Portanto, a energia livre é escrita como:

$$g_s = g_n + \alpha \left(|\Psi(r)|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(r)|^4 + \frac{H^2}{2\mu_0} + \frac{1}{2m^*} |-i\hbar\nabla\Psi - e^*A\Psi|^2 \right) \quad (2.51)$$

onde $e^* = 2e$ e $m^* = 2m$ são a carga e a massa da superpartícula, respectivamente.

O mínimo da energia livre com relação a $\Psi(r)$ e a $A(r)$ é dado por:

$$\frac{\partial g_s}{\partial \Psi^*} = 0 \quad \longrightarrow \quad \alpha\Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m^*} (-i\hbar\nabla - e^*A)^2 \Psi = 0 \quad (2.52)$$

$$\frac{\partial g_s}{\partial A} = 0 \quad \longrightarrow \quad i \frac{\hbar e^*}{2m^*} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) + \frac{e^{*2}}{m^*} A |\Psi|^2 + \frac{\partial}{\partial A} \left(\frac{H^2}{2\mu_0} \right) = 0 \quad (2.53)$$

No limite de campos magnéticos fracos $H \gtrsim 0$ temos,

$$|\Psi(r)|^2 \rightarrow |\Psi_\infty|^2 \quad (2.54)$$

$$\nabla\Psi \rightarrow 0 \quad (2.55)$$

Substituindo na equação (2.53) temos,

$$\vec{j} \approx -\frac{4e^2}{m}\vec{A}|\Psi_\infty|^2 \quad (2.56)$$

Tomando o rotacional dos dois lados e usando o gauge de Coulomb $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, lembrando que $\vec{H} = \nabla \times \vec{A}$, podemos obter,

$$\vec{H} = -\mu_0\lambda^2\nabla \times \vec{j} \quad (2.57)$$

onde

$$\lambda^2 = \frac{m}{4\mu_0e^2|\Psi_\infty|^2} \quad (2.58)$$

Esta expressão é idêntica à expressão de London com $|\Psi_\infty|^2 = n_s$, podemos então observar que λ é um comprimento característico da segunda equação de Ginzburg-Landau.

Considerando, agora, o caso em que não há campo magnético $\vec{A} = 0$, temos da equação (2.52) que

$$-\frac{\hbar}{2m^*}\nabla^2\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \alpha\Psi = 0. \quad (2.59)$$

Definindo a função de onda normalizada como

$$f = \frac{\Psi}{\Psi_\infty} \quad (2.60)$$

e assumindo que,

$$\Psi_{\infty} = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}, \quad (2.61)$$

teremos,

$$\xi^2(T)\nabla^2 f + f^3 - f = 0, \quad (2.62)$$

onde

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*(-\alpha)}. \quad (2.63)$$

$\xi^2(T)$ é outro comprimento natural da teoria de Ginzburg-Landau, este comprimento regula a variação espacial do parâmetro de ordem.

$\xi^2(T)$ difere do comprimento assumido por Pippard ξ , pois $\xi^2(T)$ diverge em T_c enquanto que ξ é constante. No entanto, podemos considerar que para termos materiais puros abaixo de T_c , $\xi^2(T) = \xi$.

Resolvendo as equações (2.44), (2.46) e (2.58) podemos obter:

$$\Psi_{\infty} = \frac{mc^2}{8\pi e^2 \lambda_{eff}^2} \quad (2.64)$$

$$\alpha(T) = -\frac{2e^2}{mc^2} H_c^2(T) \lambda_{eff}^2(T) \quad (2.65)$$

$$\beta(T) = \frac{16\pi e^4}{m^2 c^4} H_c^2(T) \lambda_{eff}^2(T), \quad (2.66)$$

onde λ_{eff} e H_c são os parâmetros medidos, e e m são a carga e massa dos elétrons, respectivamente.

Podemos escrever a equação (2.63) como,

$$\xi(T) = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{(2)\pi} H_c(T) \lambda_{eff}(T)}, \quad (2.67)$$

onde $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ é o quantum de fluxo magnético.

O coeficiente de Ginzburg-Landau é definido como sendo,

$$\kappa = \frac{\lambda_{eff}(T)}{\xi(T)} \quad (2.68)$$

Em princípio a teoria de Ginzburg-Landau foi desenvolvida para ser válida próxima de T_c , mas ela tem mostrado bons resultados em toda faixa de temperatura entre 0 e T_c .

A teoria de London difere da teoria de Ginzburg-Landau por apresentar um parâmetro de ordem real e constante no espaço enquanto a teoria de Ginzburg-Landau apresenta um parâmetro de ordem complexo e que pode variar no espaço. Posteriormente, Abrikosov (22) estudando as propriedades da teoria de Ginzburg-Landau quando $\kappa > 1$, isto é, $\xi > \lambda$ verificou que nesta situação os supercondutores poderiam assumir uma energia superficial negativa mostrando que a energia livre na fase homogênea dentro do supercondutor é maior que a da interface e o supercondutor se torna instável nesta região. Com isso Abrikosov descobriu que para uma tensão superficial menor que zero a formação de domínios de regiões normais dentro do supercondutor é energeticamente favorável. Esta condição é obtida quando o campo aplicado é maior que um campo crítico característico H_{c1} e menor que H_{c2} . A partir de então os supercondutores foram divididos em duas classes supercondutores do tipo I e supercondutores do tipo II. Para $H_{c1} < H < H_{c2}$ os supercondutores do tipo II são caracterizados por apresentar uma rede bidimensional triangular de regiões tubulares bem definidas, hoje chamada de vórtices. Os vórtices como são conhecidos penetram nos supercondutores de forma quantizada e apresentam núcleos com raio igual a ξ onde o parâmetro de ordem é nulo e o fluxo magnético é máximo e decaem exponencialmente num comprimento λ_L . Foi observado ainda que a tensão superficial se anula quando $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$ de forma que para $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ temos supercondutores do tipo I e para $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ temos os supercondutores do tipo II.

Capítulo 3

Supercondutores de alta temperatura

3.1 Introdução

Dezoito anos após a sua descoberta, os estudos das propriedades dos supercondutores de alta temperatura (HTSC) ainda são de bastante interesse na física. É estimado que até os dias atuais cerca de 100.000 publicações foram lançadas sobre as propriedades físicas e estruturais desses compostos. Os estudos das propriedades físicas e estruturais são feitos usando técnicas de difração de raios-x, difração de nêutrons, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de tunelamento, análise de espectro de energia, ressonância nuclear magnética, medidas de resistividade e magnetização dentre outras. Em geral, uma grande parte dos HTSC contém planos de CuO_2 em sua estrutura. A análise da estrutura cristalina dos supercondutores de altas temperaturas a base de cobre, permite chegarmos a algumas conclusões sobre a sua estrutura e suas propriedades supercondutoras. São elas:

- 1- A supercondutividade reside em camadas aproximadamente planares de CuO_2 .
- 2- Existe um ângulo limite entre os átomos Cu-O-Cu para que possa ocorrer a supercondutividade.

3- O número de coordenação dos átomos de Cu nas camadas de CuO_2 pode ser 4 com estrutura quadrada planar, 5 com estrutura piramidal e 6 com estrutura octaedral.

4- A densidade de corrente crítica diminui quando a distância entre os blocos ativos aumenta.

Nos supercondutores convencionais a supercondutividade ocorre quando os portadores de cargas (elétrons ou buracos) interagem por meio de uma força atrativa, mediada por fônons, superando a repulsão coulombiana. Esta força atrativa permite que os portadores de cargas com spin $1/2$ (férmions) formem uma quase-partícula chamada de pares de Cooper com spin 1 ou zero (bósons) podendo agora ocupar o mesmo estado fundamental e assim produzir supercorrentes. Já para os HTSC à base de cobre o mecanismo que governa a supercondutividade ainda não foi determinado. Esses supercondutores apresentam em sua estrutura fatias supercondutoras bidimensionais "2D" que são separadas por planos não supercondutores e planos responsáveis pelo depósito de cargas. A estrutura dos HTSC pode ser obtida através do empilhamento de camadas de condução, de separação, de ligação e de camadas adicionais que formam blocos e arranjos com estruturas conhecidas como perovskitas, fluorita ou sal de rocha. Estes blocos e arranjos podem ser classificados como blocos ativos que são responsáveis pelo transporte da supercorrente e como blocos reservatório de cargas que são responsáveis pelo fornecimento de portadores de cargas aos blocos ativos. Descreveremos em detalhes neste capítulo, a formação das estruturas perovskitas e sal de rocha e como as estruturas dos HTSC podem ser obtidas através delas, e classificaremos estes blocos como blocos ativos ou blocos reservatórios de cargas.

3.2 Estrutura perovskita

A estrutura perovskita está presente em uma grande família de cerâmicas e pode formar sistemas com as mais variadas propriedades. Elas possuem uma grande flexibil-

idade quanto aos seus parâmetros de rede e cobrem todos os tipos de comportamentos elétricos dos sólidos, isto é, elas poder se apresentar como: isolantes, semicondutores, condutores iônicos, condutores e supercondutores.

A estrutura perovskita pode ser simples ou complexa. A estrutura perovskita simples apresenta fórmula geral ABX_3 , onde os átomos que compõe a estrutura respeitam a simetria de grupo espacial P_{m3m} . Em geral os óxidos perovskitas podem ser escritos como ABO_3 , onde A é um cátion com maior raio iônico da estrutura geralmente um metal alcalino ou alcalino terroso, ocupando um sítio octahedral com número de coordenação 12. B é um cation com menor raio iônico da estrutura geralmente é um metal de transição, ocupando um sítio octahedral com número de coordenação 6.

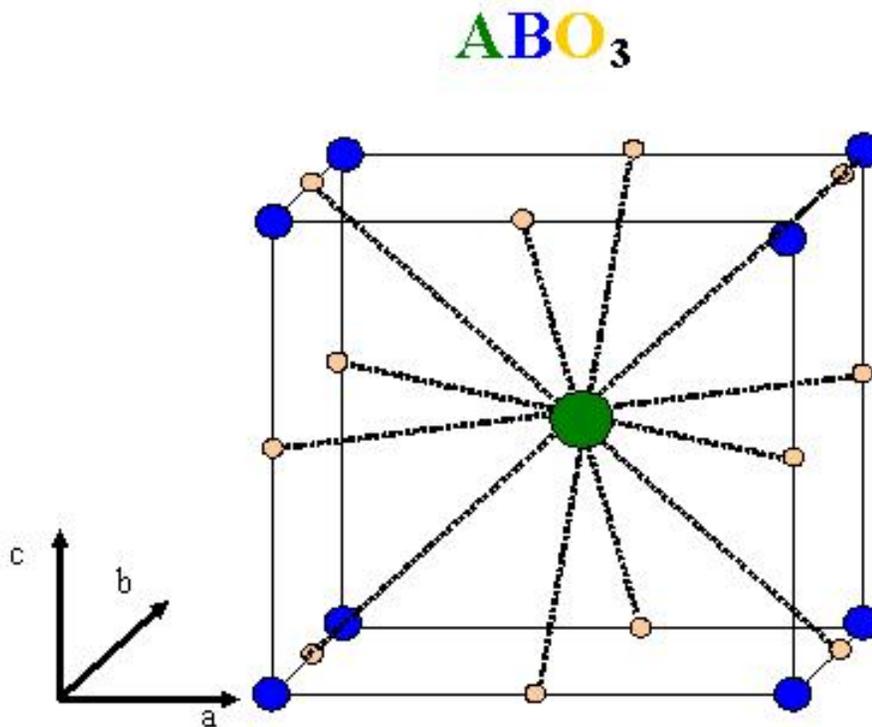


Figura 3.1: Perovskita simples com átomo tipo A na origem. Assumimos que a origem está localizada no centro do cubo.

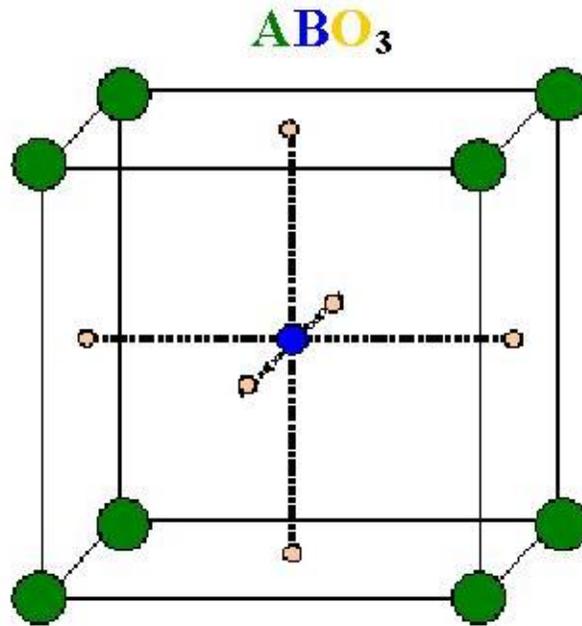


Figura 3.2: Perovskita simples com átomo tipo B na origem. Assumimos que a origem está localizada no centro do cubo.

Como mostrado nas figuras acima tanto o átomo A quanto o átomo B podem estar na origem (figuras 3.1 e 3.2 respectivamente). Com o átomo B na origem, o átomo A é o centro do corpo e o oxigênio está no centro de cada um das seis arestas do cubo. Com o átomo A na origem, o átomo B está no centro do corpo e os átomos de oxigênio se encontram no centro das seis faces do cubo, a estrutura equivalente a anterior é obtida por uma translação $\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2}$. Os óxidos com estrutura perovskita complexa possuem fórmula geral do tipo $A_2BB'O_6$ ou $A_3B_2B'O_9$.

As perovskitas complexas do tipo $A_2BB'O_6$ (fig. 3.3) se diferenciam das perovskitas simples por apresentar 50% dos íons B substituídos aleatoriamente por íons B' , estes sítios são octaédricos com número de coordenação 6. Sob condições restritas de tratamento térmico, estas substituições deixam de ser aleatórias passando a formar uma estrutura regular que também é conhecida como superestrutura. O parâmetro de rede dessa superestrutura tem o dobro do comprimento dos parâmetros de rede da célula primitiva simples ABO_3 .

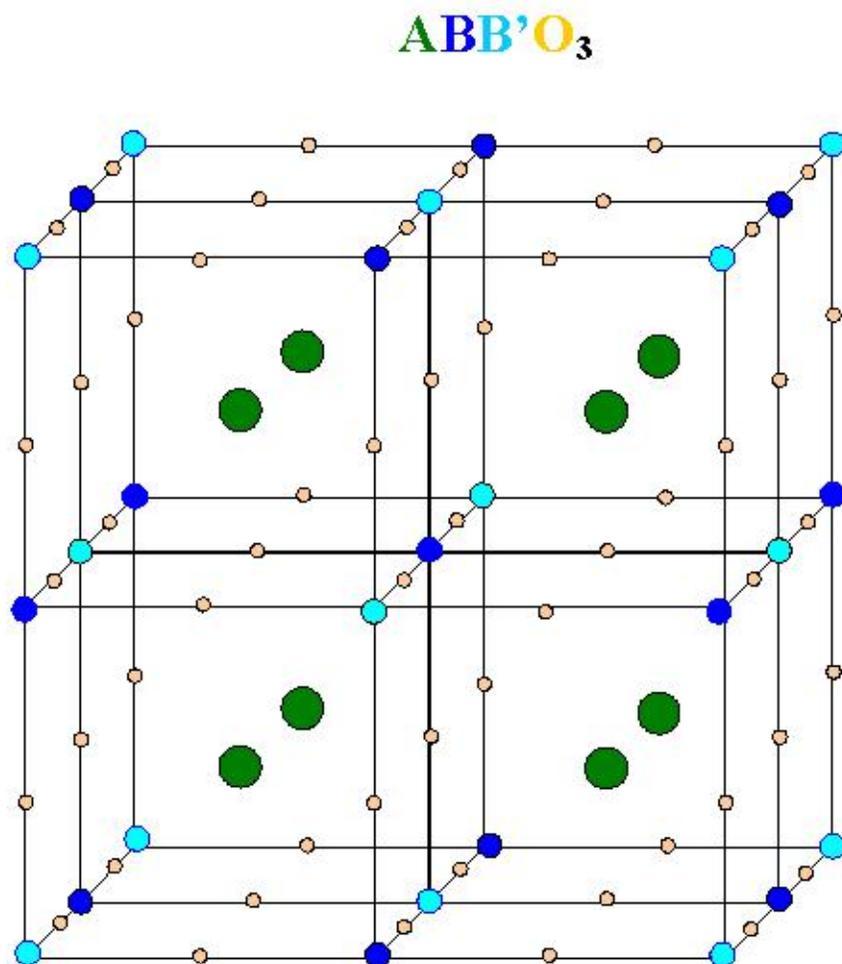


Figura 3.3: Estrutura perovskita complexa.

3.3 Estrutura Ruddlesden-Popper

Há dois caminhos para se construir a célula unitária de uma perovskita, estes caminhos se diferenciam pela forma de empilhamentos das estruturas perovskitas (P).

O primeiro caminho é colocando a segunda célula em cima da primeira, o plano

(A-O) entre as duas estruturas perovskitas tem um arranjo atômico de uma estrutura sal de rocha e é chamado de plano ou chamada SR (fig. 3.4).

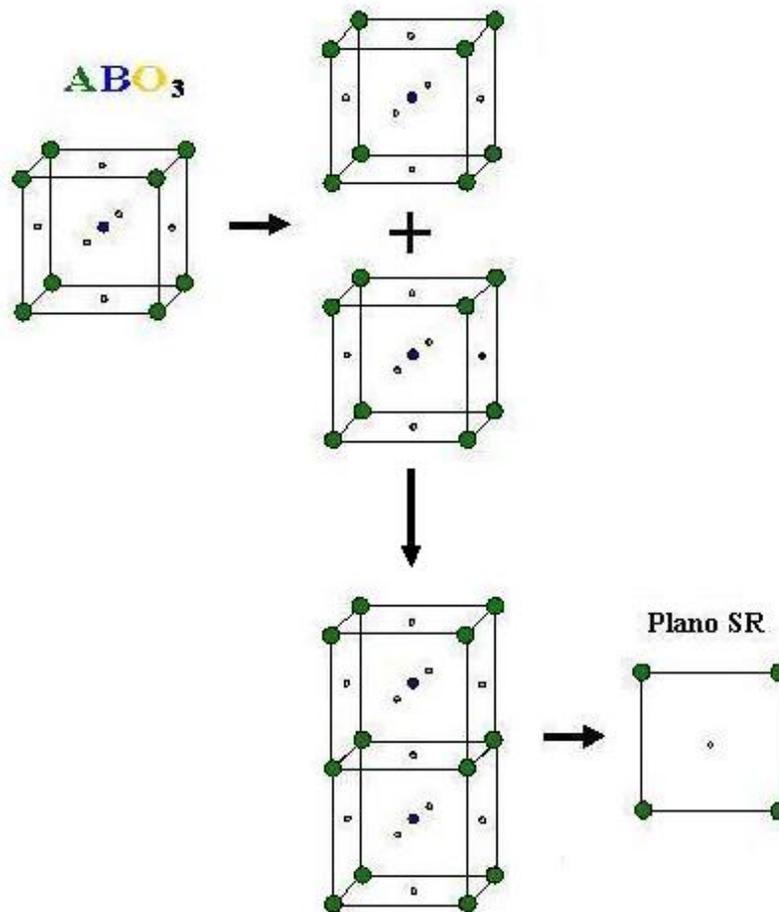
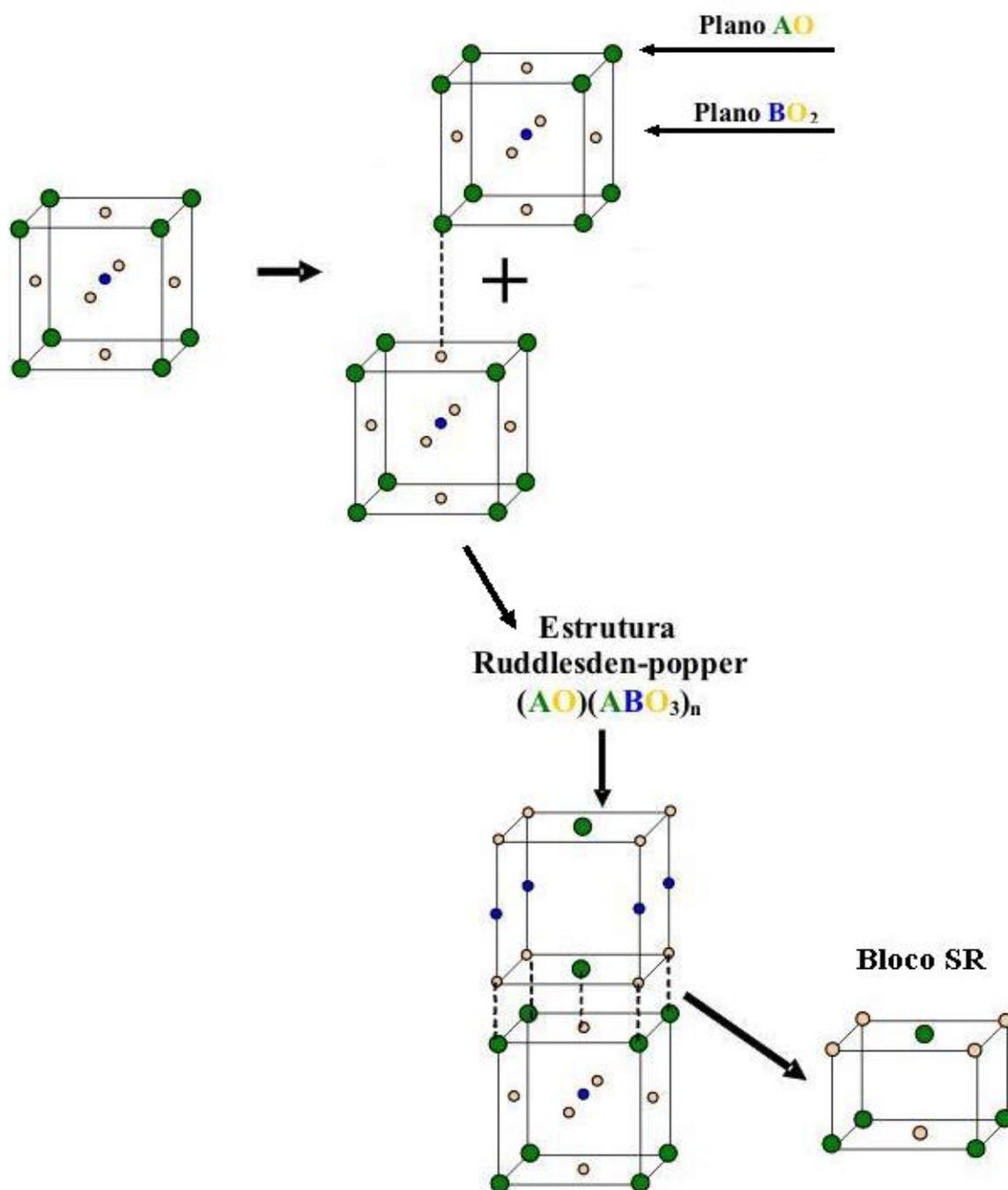


Figura 3.4: Formação da célula unitária de estrutura perovskita.

O outro caminho é colocar a segunda célula perovskita com um deslocamento $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$ sobre a primeira célula, este deslocamento ocorre para minimizar a repulsão eletrostática dos efeitos de empilhamento. Quando a célula unitária da perovskita é formada por este caminho ela produz a chamada série de estrutura Ruddlesden-Popper (R-P). As camadas que compõe a junção entre as duas estruturas perovskitas formam os blocos sal de rocha ou blocos SR.

Figura 3.5: Formação da célula unitária da estrutura Ruddlesden-Popper com $n = 2$.

A estrutura R-P pode ser formulada como $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ou $(AO)(ABO_3)_n$, a célula unitária consiste em duas metades idênticas (cada uma com n unidades perovskitas) que são relacionadas pelo fator de translação $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$. A estrutura R-P pode ser considerada como a seqüência de empilhamento SR-P-SR-P (Figura 3.5).

3.4 Estrutura Ruddlesden-Popper deficiente de oxigênio

A estrutura R-P deficiente de oxigênio é muito comum nos HTSC, ela ocorre quando a valência total dos cátions é diminuída devido a substituições criando vacâncias de oxigênio para compensar a diferença de carga. Estas vacâncias de oxigênio podem ser distribuídas aleatoriamente, mas são usualmente ordenadas. Nos compostos R-P deficiente de oxigênio que compõe os HTSC o átomo B da estrutura R-P $(AO)(ABO_3)$ é usualmente o Cu. No caso extremo $n = \infty$ na seqüência $(AO)(ACuO_3)_n$, o baixo conteúdo de oxigênio causado pela substituição do Cu muda o número de coordenação do Cu de 6 para 4 produzindo fatias quadrado plana. Os átomos de oxigênio são perdidos ao longo de um único plano, mudando o número de coordenação de A de 12 para 8.

A estrutura R-P deficiente de oxigênio no caso extremo é, nada mais nada menos que fatias de CuO_2 separadas por camadas de átomos A "usualmente alcalinos terrosos" sem oxigênio. As fatias de CuO_2 sanduichadas entre duas camadas de A são chamadas de camadas infinitas (IL - do inglês Infinite Layers) e a estrutura R-P deficiente de oxigênio com $n = \infty$ é chamada de IL estrutura (fig. 3.6).

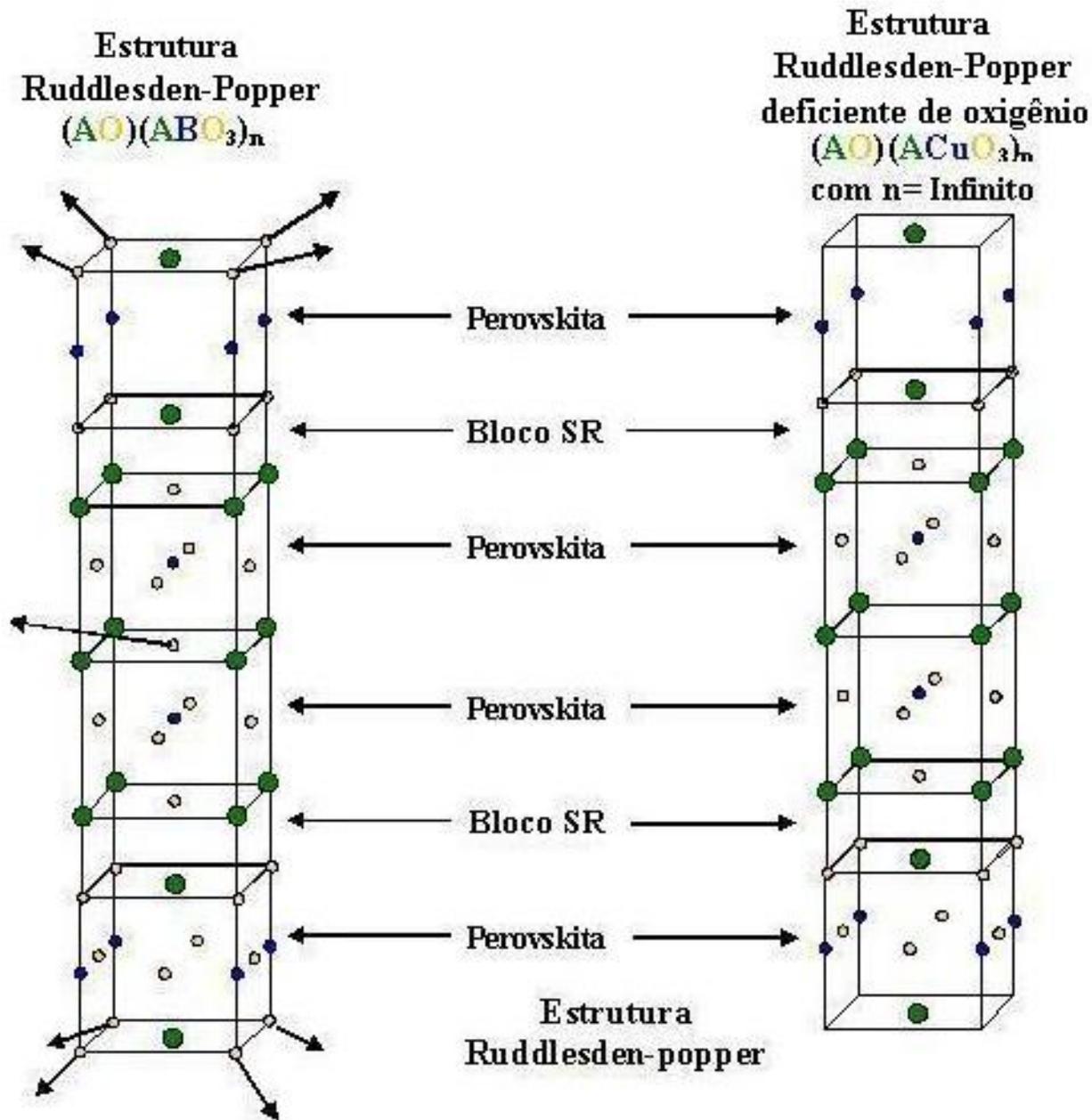


Figura 3.6: Estrutura Ruddlesden-Popper deficiente de oxigênio no caso extremo $n = \infty$.

3.5 Estrutura dos HTSC a base de cobre

Com já foi dito anteriormente, a estrutura cristalina idealizada dos HSTC à base de cobre pode ser construída através da união de blocos com arranjos atômicos tipo sal de rocha (SR), perovskita (P), fluorita (F), estruturas de camadas infinitas IL's ou uma mistura deles (fig 3.7 e 3.8).

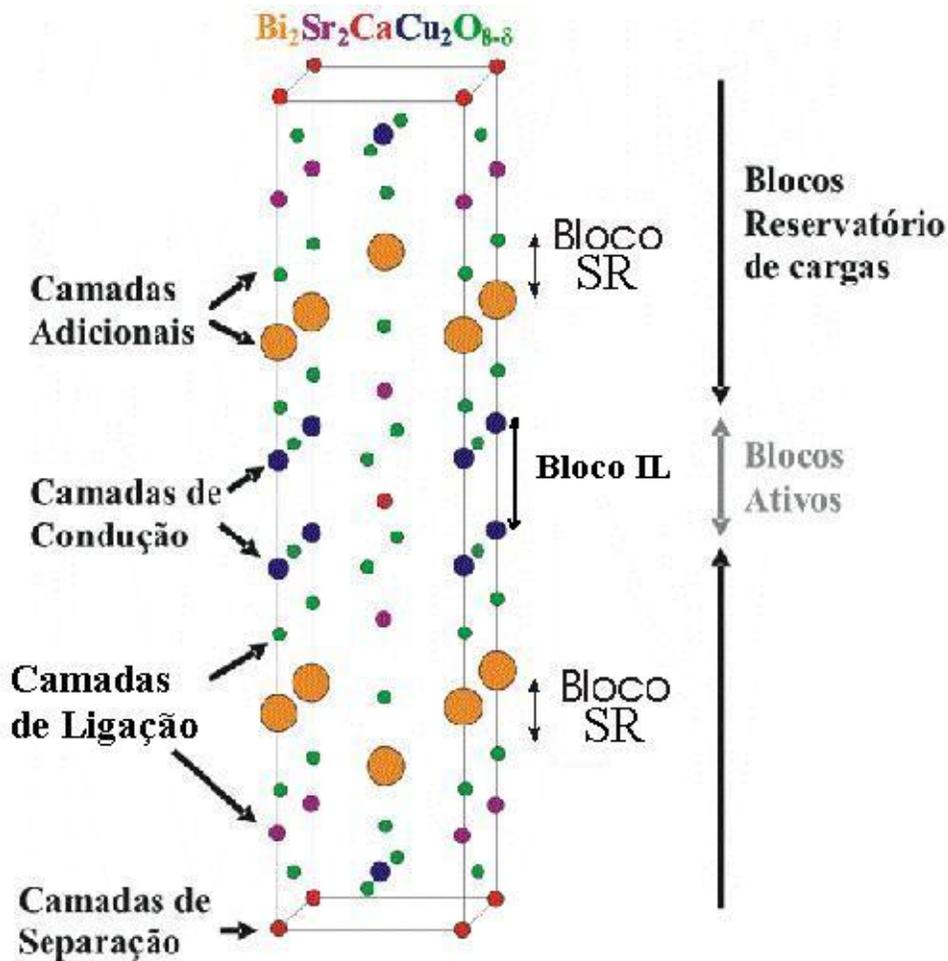


Figura 3.7: Estrutura detalhada do BSCCO.

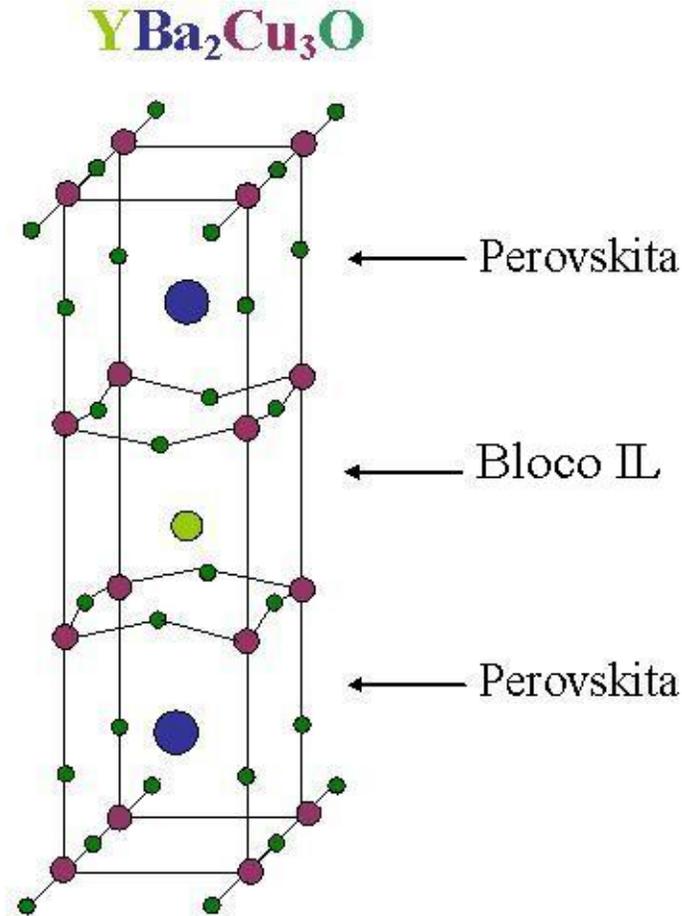


Figura 3.8: YBCO formada a partir blocos com arranjos atômicos tipo P e IL.

Os estudos das estruturas e das propriedades dos HTSC mostram que a supercondutividade reside nas camadas planares de CuO_2 que são o "coração eletrônico" dessas estruturas e que estas camadas devem satisfazer algumas propriedades particulares, como estado de oxidação dos átomos de cobre, distância e ângulo entre os átomos de Cu e O. Nessas estruturas, se os portadores de cargas forem buracos as camadas de CuO_2 apresentam estrutura piramidal quadrada ou octaedral com número de coordenação 5 e 6 respectivamente, no entanto se os portadores de cargas forem elétrons as camadas de CuO_2 sempre terão estruturas do tipo quadrado planar com número de coordenação 4 (fig 3.9).

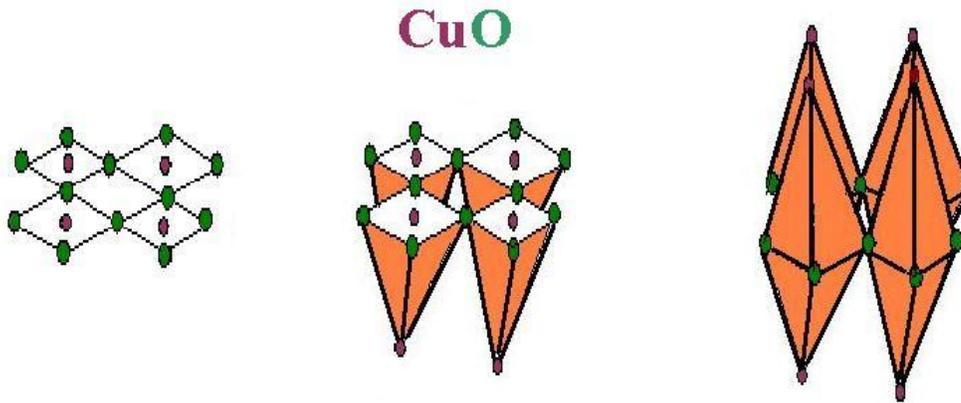


Figura 3.9: Configuração das camadas para o átomo de cobre com número de coordenação 4,5 e 6 respectivamente.

A fórmula química básica dos HTSC pode ser escrita como $A_m E_2 C a_{n-1} C u_n O_{2n+m+2+y}$ que pode ser convenientemente abreviada como $A-m2(n-1)n$.

O primeiro número m representa o número de camadas adicionais que são normalmente isolantes. As camadas adicionais são constituídas usualmente, mas não necessariamente de camadas de SR e estão inseridas entre os blocos R-P. Estas camadas contém tipicamente átomos de metais pesados. Tais como átomo de $A = Bi, Tl, Pb, Hg, Ru$ e Cu .

O segundo número fornece o número de camadas de ligação, colocadas acima e abaixo dos blocos perovskitas contendo n camadas de CuO_2 . Estas camadas apresentam tipicamente um arranjo atômico SR, são constituídas usualmente por óxidos (EO) com $E = La, Ba, Sr$.

O terceiro número $(n - 1)$ identifica o número de camadas de separação adjacentes às fatias de CuO_2 dentro dos blocos perovskitas. Esta camada é livre de oxigênio e corresponde ao elemento "A" em um composto de camadas infinitas (IL) do tipo $ACuO_2$. O número desta camada é sempre um a menos que o número de fatias de CuO_2 , porque estas camadas atômica são sempre sanduíche por duas camadas de CuO_2 . Os metais comumente encontrados nessas camadas de separação são Ca, Y e elementos terras raras.

O quarto número n identifica o número de camadas de condução, que aparece como

planos CuO_2 (IL) dentro dos blocos.

Os compostos TR-123 não se enquadram na regra acima, mas se eles forem escritos na forma $CuBa_2TRCu_2O_{7-\delta}$ com o Ca sendo totalmente substituído pelo Y podemos usar a notação acima e escrevê-lo como $Cu - 1212$. Os supercondutores que contem Ce formam uma estrutura complexa, baseadas em arranjos atômicos típicos da fluo-rita. Nas estruturas dos HTSC as camadas de condução CuO_2 , onde se encontram os portadores de cargas, são empilhadas em um certo número $n = 1, 2, 3$. As camadas de CuO_2 são intermediadas por camadas de um elemento alcalino terroso ou terra raras formando blocos R-P [$(CuO_2)/Ca/CuO_2$] que são chamados de blocos ativos. Os blocos responsáveis pelo reservatório de cargas [$EO/(AO_x)_m/EO$] com $m = 1, 2$ são empilhados da mesma forma que os blocos ativos, sendo que agora temos monocamadas de um óxido totalmente arbitrário AO_x ($A = Pb, Tl, Hg, Bi, Cu$) empacotadas por monocamadas de um óxido alcalino terroso EO com $E = Ba, Sr$ (fig. 3.10).

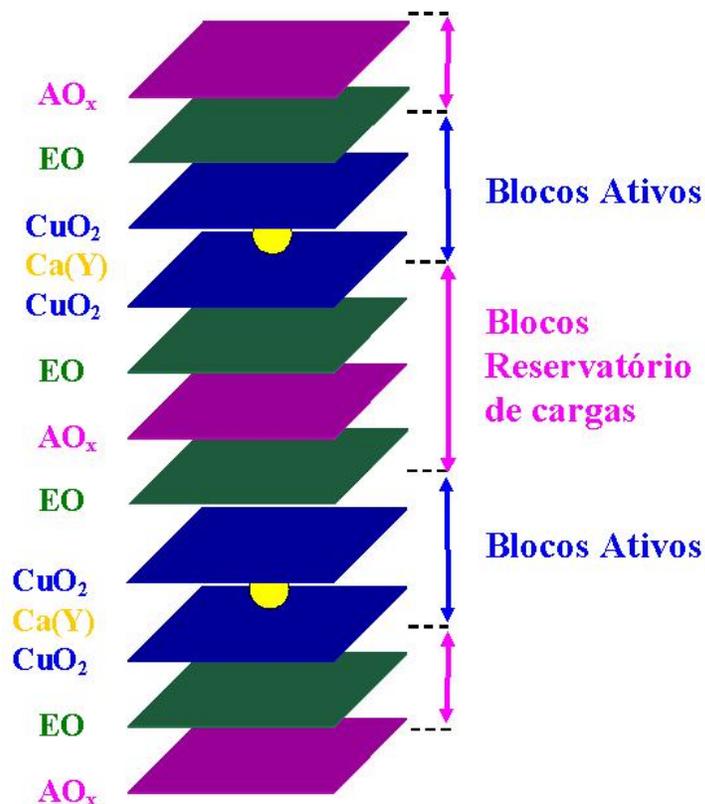


Figura 3.10: Empilhamento de blocos ativos e blocos reservatório de cargas.

Desta forma, a estrutura dos HTSC pode ser obtida através do empilhamento alternado dos blocos ativos com os blocos reservatórios de cargas. A escolha do BaO ou SrO como camadas de empacotamento dos blocos reservatórios de cargas depende da camada AO_x que será envolvida, esta escolha deve ser de tal forma que proporcione um bom ajuste espacial entre as camadas de CuO_2 e AO_x . Algumas estruturas dos HTSC aparentam ser muito diferentes umas das outras, de qualquer forma a única diferença é a maneira de empacotar os blocos ativos, a espessura de separação das camadas e a natureza de mais de 2D dos supercondutores.

3.6 Propriedades dos HTSC a base de cobre

Acredita-se que a supercondutividade nos HSTC à base de cobre resida nas camadas de CuO_2 onde se encontram os portadores de cargas. O acoplamento supercondutor entre as camadas de CuO_2 dos blocos ativos é muito menor que o acoplamento dentro dessas camadas. O acoplamento entre os pacotes de $(CuO_2/Ca)_{n-1}CuO_2$ pode ser descritos por acoplamento Josephson (fig. 3.11)

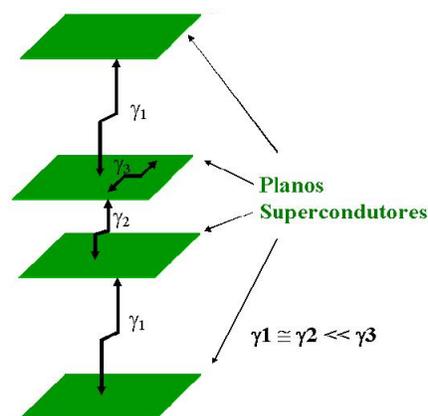


Figura 3.11: Acoplamento entre as camadas superconductoras e dentro das camadas superconductoras.

Esta natureza quase bi-dimensional nos HTSC à base de cobre acarreta uma pronunciada anisotropia das propriedades supercondutoras. Imperfeições da ordem da dimensão de ξ encontradas nos HTSC produzem o que chamamos de centro de pinning "onde os núcleos dos vórtices estão presos", estas imperfeições são facilmente encontradas nos HTSC devido do seu pequeno ξ . O fato da espessura dos blocos reservatórios de cargas $EO/(AO_x)_m/EO$ ser maior que o comprimento de coerência ao longo do eixo c (ξ_c) provoca uma diminuição da densidade de pares de Cooper fora dos planos de CuO_2 e por conta disso os vórtices não são mais bem definidos nessas regiões.

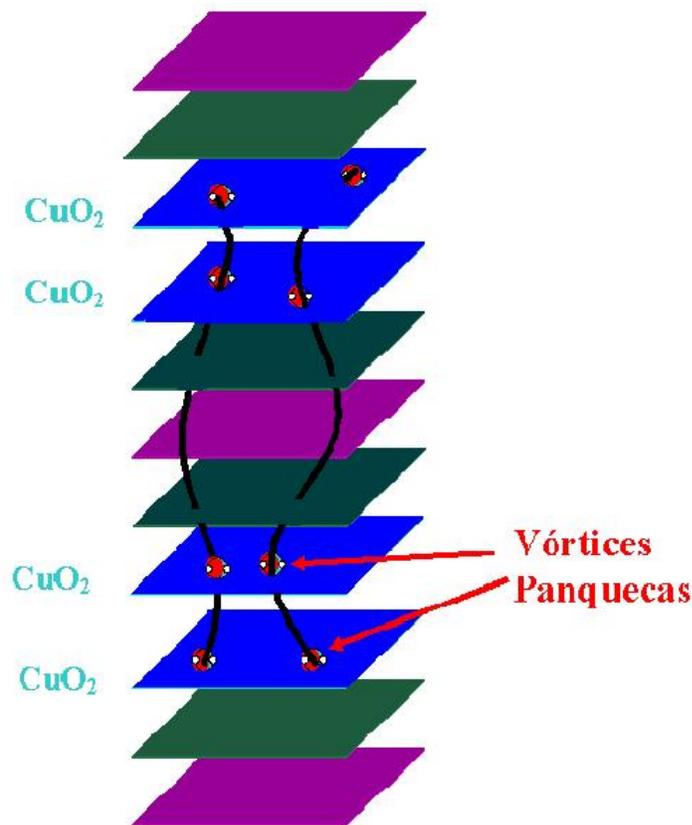


Figura 3.12: Vórtices em forma de panquecas.

A baixa densidade de pares de Cooper fora dos planos de CuO_2 faz com que os vórtices antes vistos como uma linha de campo magnético dentro do material, passem a ser localizados nos planos de CuO_2 , sendo vistos como panquecas conectadas residindo nesses planos. Essas panquecas são muito mais flexíveis que as linhas rígidas de vór-

tices. A desintegração parcial das linhas de vórtices é diferente para os vários compostos HTSC desde que ξ_c é da ordem da espessura de blocos de uma simples camada de óxido, então o número de camadas de reservatórios de cargas $EO/(AO_x)_m/EO$, fazem uma diferença significativa com respeito as propriedades de pinning e conseqüentemente com respeito as propriedades supercondutoras em campos magnéticos. Esta é uma das razões que fazem o YBCO suportar uma densidade de corrente maior que o Bi-2212 e Bi-2223 em campos magnéticos. A não homogeneidade dos HTSC policristalinos a base de cobre induz obstáculos para o transporte de corrente nesses materiais. Em geral os HTSC à base de cobre só podem ser considerados homogêneos em regiões onde os grãos estão muito próximos. O mecanismo responsável pelo crescimento de cristais nos HTSC é de tal forma que excluem os elementos que não podem ser ajustados dentro de uma rede estrutural. Uma conseqüência disto é que no final da preparação dos HTSC policristalinos todas as fases secundárias e de impurezas são concentradas no contorno e em regiões entre os grãos (fig. 3.13). Elas funcionam como barreiras que impedem o transporte de corrente.

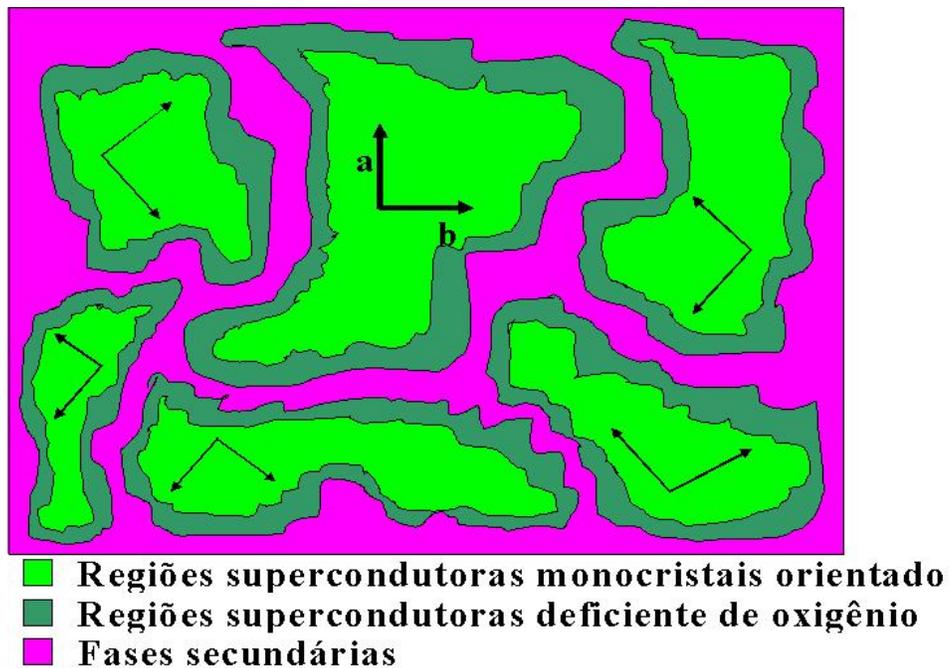


Figura 3.13: Grãos monocristalinos supercondutores separados por regiões de fase secundárias.

As impurezas e fases secundárias podem ser evitadas através do controle do processo de crescimento, em particular, da composição inicial dos materiais. Outro obstáculo para a corrente em HTSC é o desalinhamento entre os grãos. Uma exponencial degradação do transporte de corrente é observada como função do ângulo de desalinhamento dos grãos. Especula-se que uma das razões disto é devido à simetria do parâmetro de ordem supercondutor (tipo d) da maioria dos HTSC à base de cobre. A depreciação de J_c bem como a mudança das características da curva do transporte corrente-voltagem são atribuídos aos defeitos estruturais e desvio da estequiometria, em particular a perda de oxigênio na superfície dos grãos.

3.7 O sistema CLBCO

O sistema CLBCO foi descoberto em 1988 por W. T. Fu (50) e D. M. De Leeuw (51) através de estudos da substituição e dopagem dos compostos TR-123. Eles observaram que o $LaBaCaCu_3O_x$ possui uma estrutura tetragonal isomórfica à estrutura tetragonal do $YBaCu_3O_{7-\delta}$ com o Ca e o La localizados nos sítios do Y e do Ba e apresentando uma temperatura crítica de aproximadamente 80K.

3.7.1 O Sistema TR-123

Os compostos $TR - Ba - Cu - O$ ($TR - 123$) com TR sendo um elemento terra rara, são todos supercondutores exceto para $TR = Ce, Pr$ e Tb . O Ce e Tb não formam a estrutura requerida e os compostos a base de Pr formam um material

isolante que tem sido atribuído as interações magnéticas na vizinhança da banda de condução da camada CuO_2 . No composto $TR - 123$ o elemento TR reside entre as camadas de CuO_2 com grau de coordenação do oxigênio igual a 8, os átomos de Ba são achados acima e abaixo das camadas de CuO_2 e as camadas de $Cu - O$ com composição variada CuO_x depois chamadas de cadeias de $Cu - O$ interconectam os blocos $BaO/CuO_2/RE/CuO_2/BaO$ (fig. 3.14).

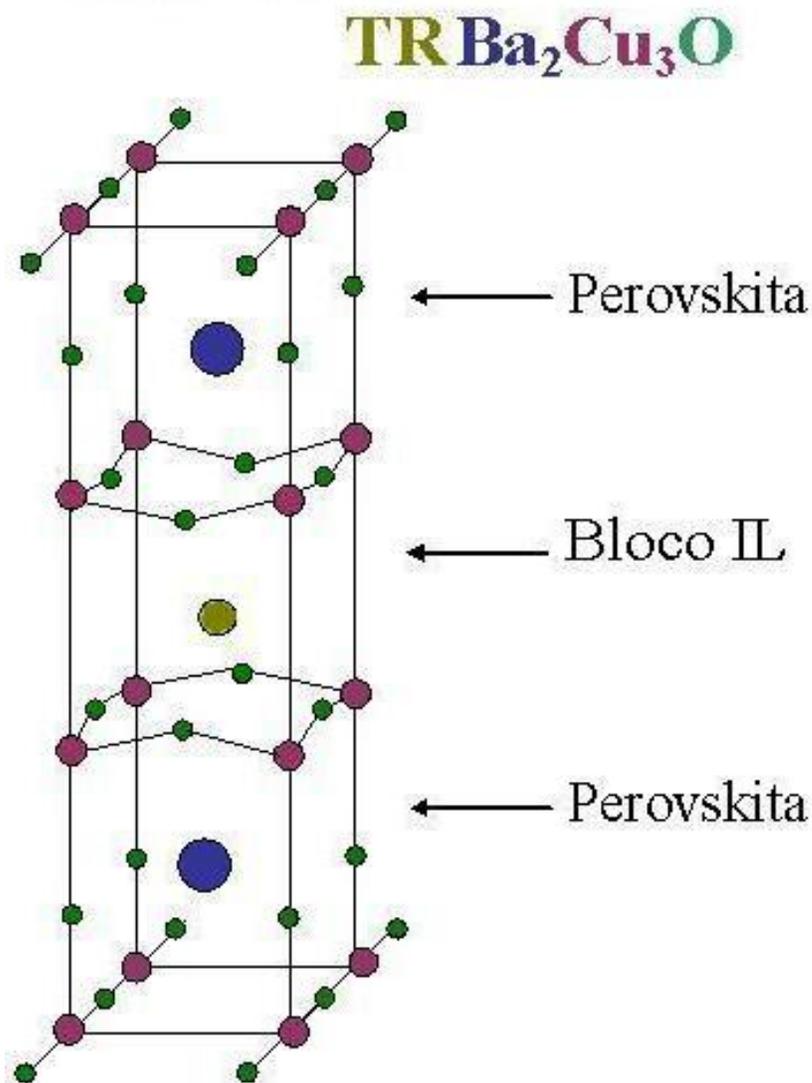


Figura 3.14: Estrutura do $TRBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Os sítios de oxigênio nos planos de CuO_2 são identificados como $O(2)$ e $O(3)$, o $O(2)$ se encontra no eixo a em quanto que o $O(3)$ no eixo b , os átomos de cobre nessas camadas são chamados de $Cu(2)$, os oxigênio no sitio de $Ba - O$ são nomeados de $O(4)$, o plano de TR não possui oxigênio. Os sítios de oxigênio nas cadeias de $Cu - O$ não nomeados de $O(5)$ (ao longo do eixo a) e $O(1)$ (ao longo do eixo b) enquanto que os sítios de cobre nestas camadas são chamados de $Cu(1)$. Os compostos TR-123 mudam significativamente suas propriedades supercondutoras quando o conteúdo de oxigênio é alterado, devido a essas mudanças do conteúdo de oxigênio há uma transição estrutural ortorrômbica-tetragonal que leva a formação de uma fase não supercondutora para os compostos deficientes de oxigênio. A fase ortorrômbica, fase supercondutora, é obtida com um conteúdo de oxigênio próximo de 7,0. A estrutura TR-123 com esse conteúdo de oxigênio é ortorrômbica com simetria de grupo espacial $Pmmm$. Os sítios $O(1)$ (ocupando o eixo b) são totalmente preenchidos e os sítios $O(5)$ (ocupando o eixo a) são ocupados parcialmente, isto faz com que o eixo a seja menor que o eixo b . A fase tetragonal pode ser obtida por dois caminhos, o primeiro é diminuindo o conteúdo de oxigênio abaixo de 6,5 fazendo com que o oxigênio do sítio $O(1)$ seja removido tornando o material não supercondutor formando a chamada fase verde, o segundo caminho é aumentando o conteúdo de oxigênio acima de 7,2 fazendo com que o sítio $O(5)$ seja ocupado da mesma forma que o sítio $O(1)$. A fase tetragonal apresenta simetria de grupo espacial $P4/mmm$. Como visto anteriormente a estrutura dos HTSC, incluindo a do TR-123 pode ser obtida através do empilhamento de camadas que formam blocos com estruturas conhecidas que constituem os blocos ativos e os blocos reservatório de cargas (fig. 3.15).

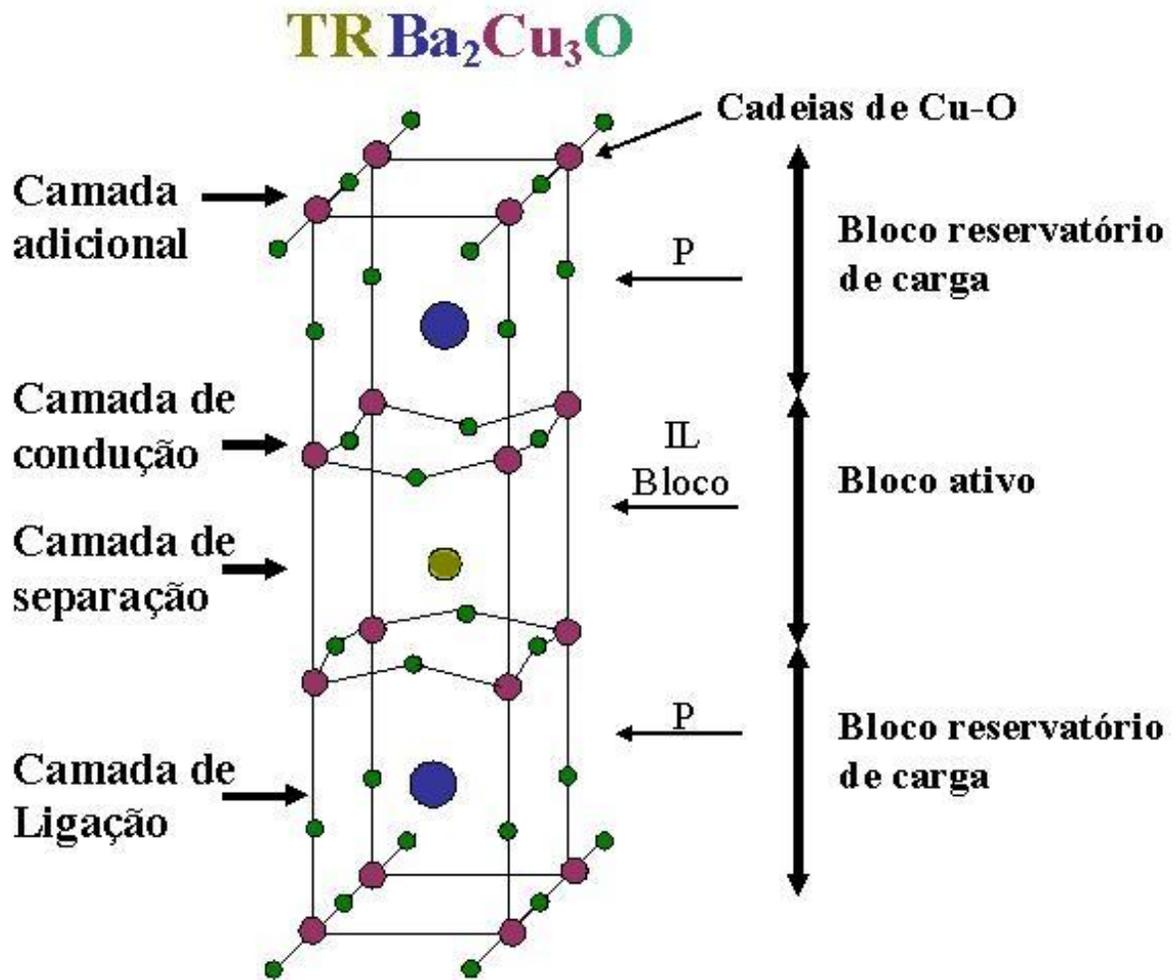


Figura 3.15: Estrutura do $TRBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ detalhada.

3.7.2 O sistema CLBCO

Ao contrário do sistema TR-123, o sistema CLBCO é muito pouco estudado e pouco se sabe sobre ele. O sistema $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ (CLBCO) é obtido através da substituição mútua do Ca e do La no sítio do TR e do Ba do composto TR-123. O CLBCO é isomórfico à estrutura tetragonal do composto TR-123 com os sítios do TR e do Ba sendo ocupados por uma mistura dos íons Ca , La e Ba , e respeita a simetria

do grupo espacial $P4/mmm$ com temperatura de transição supercondutora de $78K$.

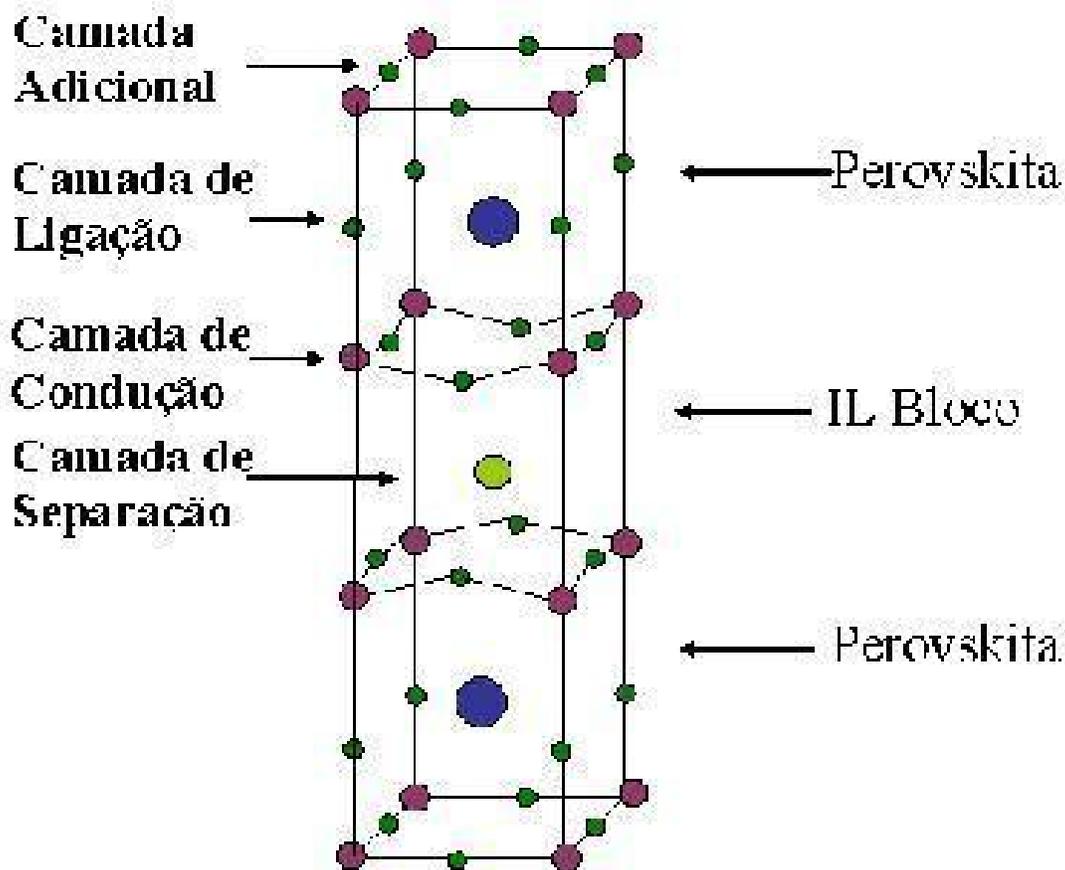


Figura 3.16: Estrutura do CLBCO.

Ao contrário da estrutura dos elementos TR-123 o CLBCO apresenta uma estrutura sempre tetragonal independente do conteúdo de oxigênio com $a = b = 3,8655 \text{ \AA}$ e $c = 11,6354 \text{ \AA}$, o conteúdo de oxigênio nesse composto é de aproximadamente 7,0.

É conhecido que a substituição de Ca em TR – 123 tende a reduzir a quantidade de oxigênio enquanto que o Ba e o La tendem a aumentar esta quantidade. A substituição mútua do Ca e do La no sítio do TR e do Ba respectivamente, fazem com que haja um equilíbrio entre essas tendências permitindo que os sítios $O(5)$ e $O(1)$ sejam

ocupados igualmente. O diagrama de fase do CLBCO tem sido determinado para uma estequiometria $La_{1,5-x}Ba_{1,5+x-y}Ca_yCu_3O_x$ em condições normais de pressão a uma temperatura de $950^{\circ}C$ com $0 < x < 0,5$ e $0 < y < 0,5$ (52).

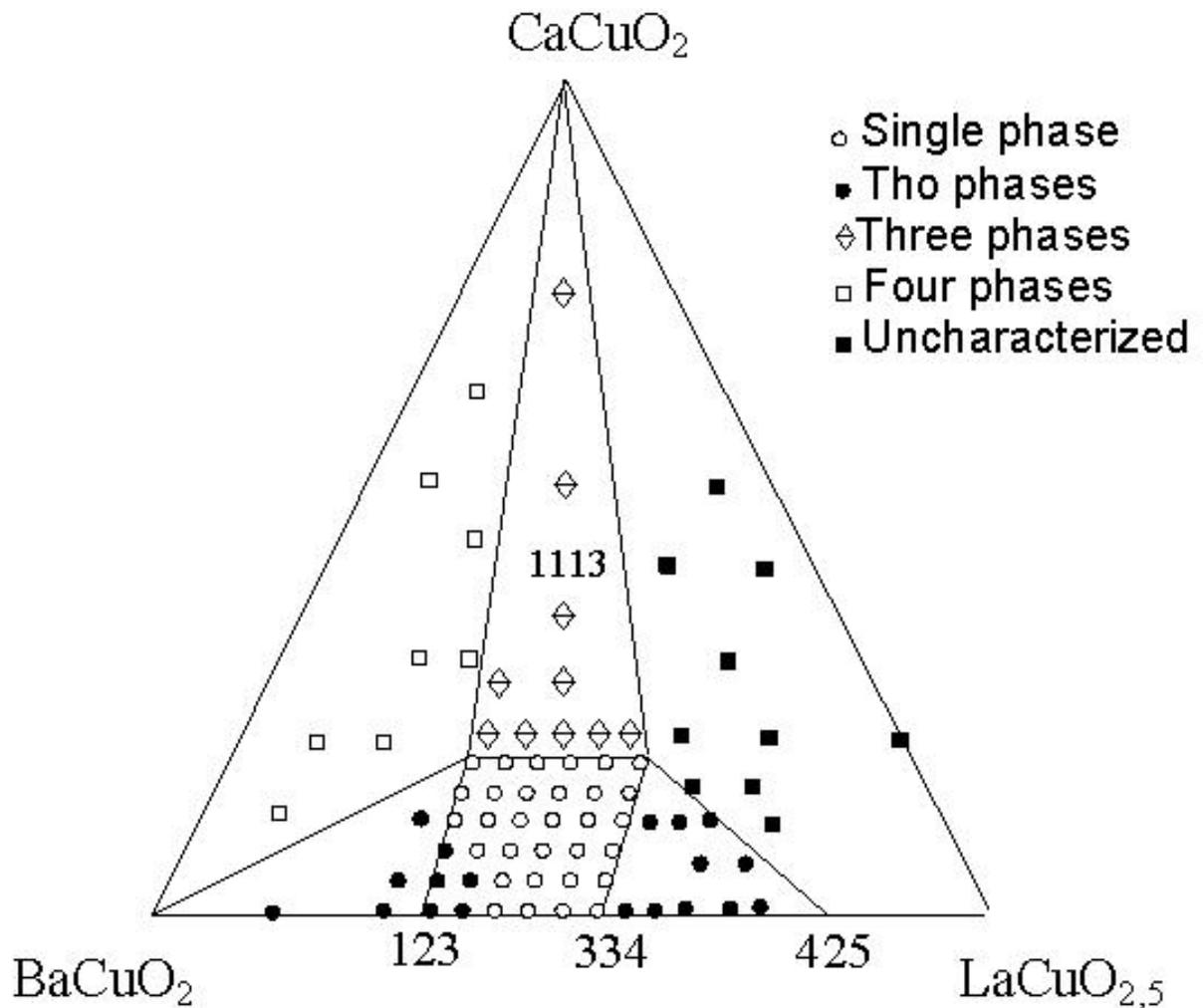


Figura 3.17: Diagrama de fase do CLBCO.

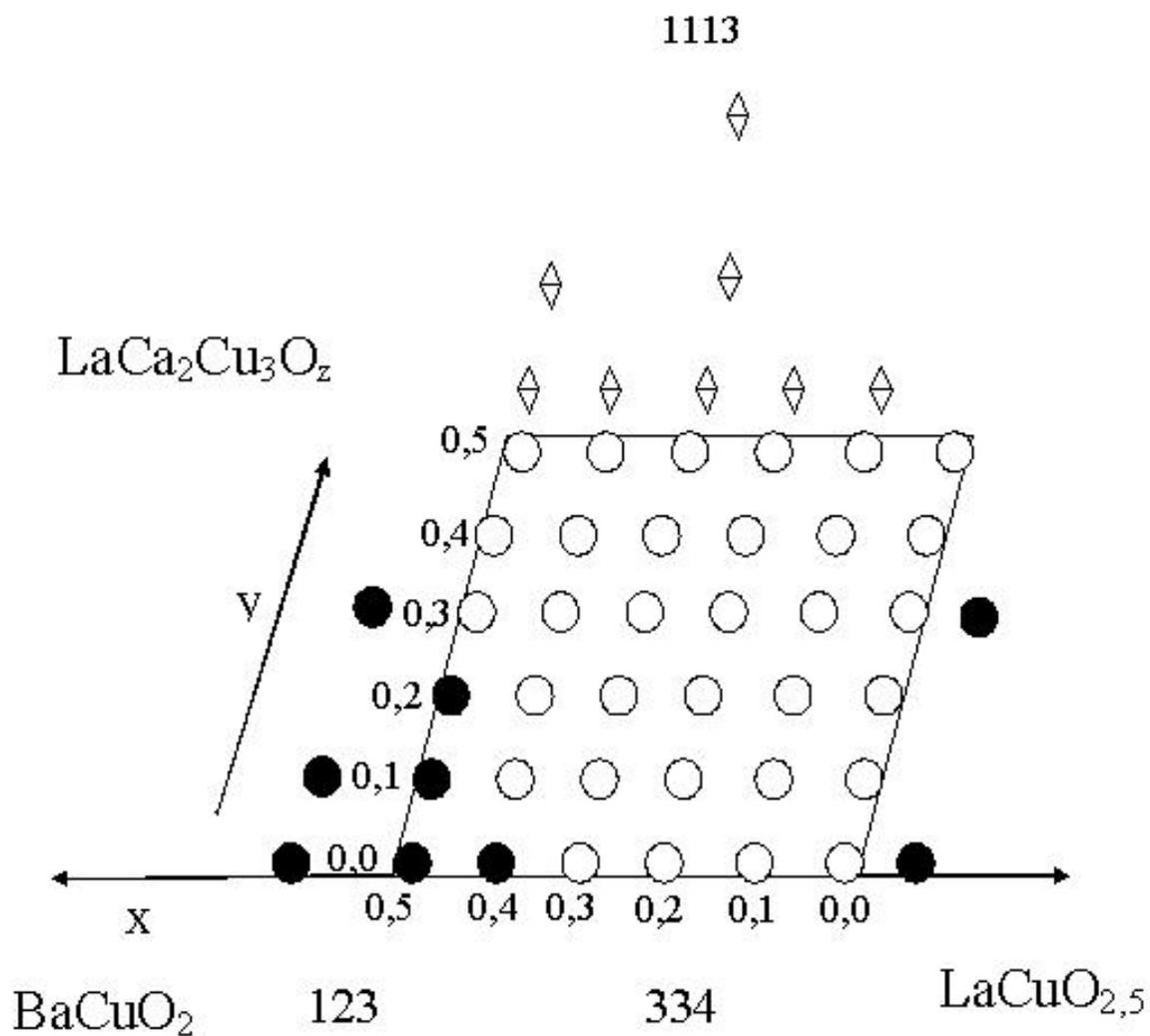


Figura 3.18: Diagrama de fase do CLBCO ampliado

West et al (52) observou que a estrutura do $\text{La}_{1,5-x}\text{Ba}_{1,5+x-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_3\text{O}_x$ pode coexistir com pequenas quantidades de BaCuO_2 , Ca_2CuO_3 e CuO e que para se obter uma estrutura monofásica é preciso usar $x < 0,3$ e $0,2 < y < 0,5$ e com isso ele obteve a maior temperatura crítica de 77 K com $x = 0,5$ e $y = 0,5$.

3.7.3 O estudo da substituição e dopagem no sistema CLBCO

Os estudos de substituição e dopagem no sistema CLBCO tem nos dados informações importantes sobre o mecanismo da supercondutividade nesses compostos e sobre a sua estrutura. Os efeitos dopagem do Ca por Cd no CLBCO (60) mostram ser diferentes dos efeitos no composto TR-123, em especial no YBCO. No YBCO o Cd entra na estrutura até uma concentração de 60% sem mudar a temperatura de transição e para uma concentração maior que 60% começa a ter precipitação de fases impuras juntamente com o a rápida queda de T_c . Já no CLBCO é observado que o aumento da concentração de Cd na estrutura provoca uma queda aproximadamente linear na temperatura de transição T_c juntamente com uma mudança estrutural tetragonal-ortorrômbica e um aumento eixo c .

A substituição do Ca por Ce^{4+} provoca uma grande depreciação em T_c com uma taxa de aproximadamente $2K / \% at$ e um limite de solubilidade entorno de 15%. A substituição do Ca por Nd^{3+} mostra um pequeno decréscimo da temperatura de transição com taxa menor que $0,3K / \% at$ até 30% aproximadamente perdendo rapidamente a supercondutividade acima desse limite, é observado um limite de solubilidade de aproximadamente 40% .

A substituição no sítio do cobre tem se mostrado muito interessante desde que são nesses planos que supostamente a supercondutividade reside. Há duas camadas na estrutura do CLBCO que possuem cobre: as cadeias de $Cu - O$ onde temos o $Cu(1)$ e os planos de CuO_2 denominados de $Cu(2)$.

A substituição nos sítios de $Cu(1)$ afetam a supercondutividade pela diminuição dos portadores de cargas nos planos de CuO_2 onde a supercondutividade reside. Por outro lado, a substituição no sítio do $Cu(2)$ pode levar à formação de momentos magnéticos provocando a quebra dos pares de Cooper. É conhecido que geralmente os íons de Fe , Co e Ga preferem substituir o $Cu(1)$ enquanto que o Ni e o Zn preferem substituir o $Cu(2)$. Vários estudos experimentais tem mostrado que as substituições se dão dessa forma (61).

Capítulo 4

Técnicas experimentais

4.1 Reação de estado sólido

4.1.1 Introdução

A reação de estado sólido é a técnica usual para síntese de materiais cerâmicos e é hoje usada extensamente na indústria. Esta técnica também é usada para síntese de amostras supercondutoras volumosas a base de cobre, conhecidos também, como supercondutores de alta temperatura ou HTSC. Esta técnica consiste em misturar os reagentes em suas razões estequiométricas até formar um pó homogêneo que é levado ao tratamento térmico onde é aquecido para se obter o material desejado. O tratamento térmico se dá em dois processos: o primeiro tratamento térmico é chamado de calcinação, nesse tratamento os materiais são aquecidos para se obter um pré material que será tratado posteriormente. O segundo tratamento térmico é chamado de sinterização. É nele que obtemos a fase desejada e podemos controlar o tamanho dos grãos do material.

4.1.2 Processo de formação dos grãos

As cerâmicas são usualmente definidas como um material não metálico inorgânico com estrutura policristalina e sintetizada em altas temperaturas. Na produção de cerâmicas o aquecimento das amostras é dado em duas etapas:

O primeiro aquecimento, a calcinação, é acompanhado pela decomposição de carbonatos, desidratação, des-hidroxilação e reação de óxidos para formar compostos com alta densidade. Neste processo o material é aquecido para alcançar um tamanho determinado do cristal requerido para algumas operações posteriores produzindo um material duro que pode ser vítreo e com uma alta porosidade.

O segundo aquecimento, a sinterização, envolve os processos físicos que são típicos para a tecnologia da cerâmica. Estes processos são normalmente ativados termicamente e ocorrem em altas temperaturas. É neste estágio que ocorre a formação da estrutura final do corpo cerâmico e suas características são definidas. A descrição teórica desse processo é complicada e o controle da técnica é algumas vezes difícil. Conseqüentemente, a discussão destes processos é limitada.

4.1.3 Reações químicas em sólidos durante o aquecimento

As reações químicas que ocorrem no processo de preparação de materiais por reação de estado sólido são ativadas termicamente e ocorrem espontaneamente quando uma certa temperatura é alcançada no volume da substância. As reações químicas também podem ocorrer quando as partículas entram em contatos em temperaturas mais baixas e conseqüentemente com taxas menores. Neste caso não só a temperatura é importante, mas também o tamanho das partículas e a área de contato entre elas. Este é o motivo pelo qual os materiais são finamente pulverizados, homogeneizados e compactados para aumentar a superfície de reação. As reações químicas ocorrem em vários estágios. Estes estágios podem ocorrer subseqüentemente, se sobrepor ou ocorrer em paralelo.

As reações de estado sólido envolve necessariamente os processos de:

- Transporte de substância reativa (íon) para as superfícies de contato.
- Reação no contato entre componentes
- Transporte do produto reagido.

Em geral, a difusão é o processo que determina o curso e a velocidade da reação, como fenômeno de transporte a difusão pode ser descrita pelas leis de Fick, segundo a qual a relação da densidade de fluxo da partícula I_x na direção de concentração do gradiente $\delta C/\delta x$ em 1D é dada por:

$$I_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.1)$$

O sinal menos indica que a partícula flui no sentido oposto a direção do gradiente de concentração, ou seja, as partículas movem-se das áreas de grande concentração para as áreas com baixa concentração.

No equilíbrio,

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (4.2)$$

Podemos verificar que o fluxo é nulo e, portanto, não há reação.

Em 3D:

$$\vec{I} = -D * \nabla C \quad (4.3)$$

onde

$$D = \gamma * \nu * d^2 \quad (4.4)$$

γ - fator dependente da estrutura e das condições de transporte.

ν - frequência de "jump" das espécies reagindo.

d - distancia de "jump."

Da mesma forma temos que $\nabla C = 0$ indica que o fluxo é nulo e, portanto não há reação.

Em 1D

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

Em 3D

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (4.6)$$

É importante frisar que o movimento de íons está relacionado com o movimento das vacâncias.

O deslocamento de íons para próximo da posição nodal (região entre os grãos) depende da quantidade de energia necessária para sobrepor a barreira de energia (energia de ativação). Quando a temperatura aumenta o número de átomo ou vacâncias, que podem superar esta barreira aumenta exponencialmente e a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura pode ser descrito por:

$$D = D_0 \exp^{-\delta Q/RT}, \quad (4.7)$$

onde,

D_0 - fator de frequência

R - constante dos gases

δQ - mudança de energia livre de ativação por difusão, é a soma das energias de ativação para a formação e movimento de uma vacância.

Os efeitos da difusão facilitam a reação de estado sólido quando a temperatura é aumentada. Este efeito da temperatura no curso da reação é típico em processos de difusão e, é o único fator que afeta o curso das reações químicas de estado sólido.

Além do efeito da temperatura a altura da barreira de energia, i.e. a magnitude da energia de ativação, é também afetada pela pureza das substâncias, pela estequiometria, pelas imperfeições estruturais, pela valência dos íons em difusão, pelas suas dimensões e etc. A magnitude do fluxo da reação pode ser afetada pela área da superfície especí-

fica dos componentes, pelo tamanho do cristal, pela homogeneidade do sistema, pela densidade e etc.

A decomposição térmica durante a calcinação (desidratação, des-hidroilação e descarbonização) permite formação de substância com bastantes imperfeições da estrutura cristalina que facilitam a reação.

4.1.4 Reação física de estado sólido, síntese cerâmica

As propriedades finais das cerâmicas envolvendo compactação e o fortalecimento do material são determinadas pela forma de aquecimento. As mudanças ocorridas nas cerâmicas são usualmente de natureza física. A força responsável pela da sinterização tende a levar o sistema para um estado de menor entalpia. O pó inicial tem uma grande área superficial e assim é caracterizado por uma grande energia de superfície. Durante a sinterização a área da superfície do sistema diminui, diminuindo a energia global de superfície. Por tanto, a sinterização é acompanhada pelo crescimento do grão e pela diminuição da energia global de superfície. A sinterização é estudada e descrita com base no modelo simplificado de duas ou mais partículas esféricas de mesmo tamanho. Na realidade as partículas não possuem a mesma forma, não são esféricas, interagem, possuem grande número de desvios químicos e estruturais e a sinterização ocorre em condições variadas. A teoria fornece apenas uma explicação qualitativa e geral.

Atualmente a sinterização das cerâmicas podem ocorrer de quatro formas distintas:

- Sinterização na ausência de fase líquida
- Sinterização na presença de fase líquida
- Síntese reativa
- Síntese sob pressão

4.1.5 Sinterização na ausência de fase líquida

O mecanismo de sinterização na ausência de fase líquida pode ser explicado no modelo de duas esferas de mesmo tamanho e de idêntica composição mantida a uma temperatura constante.

A sinterização pode ser dividida em três fases, que podem ocorrer individualmente ou simultaneamente:

Na 1^o fase os grãos são conectados através de uma "ponte" onde o material começa a ser formado (ver fig 4.1). Nesta fase o material é parcialmente compactado e encolhe por $\approx 5\%$. Nesta fase o aumento da quantidade do material pode ocorrer através do fluxo viscoso, vaporização, condensação e difusão (ver fig 4.1).

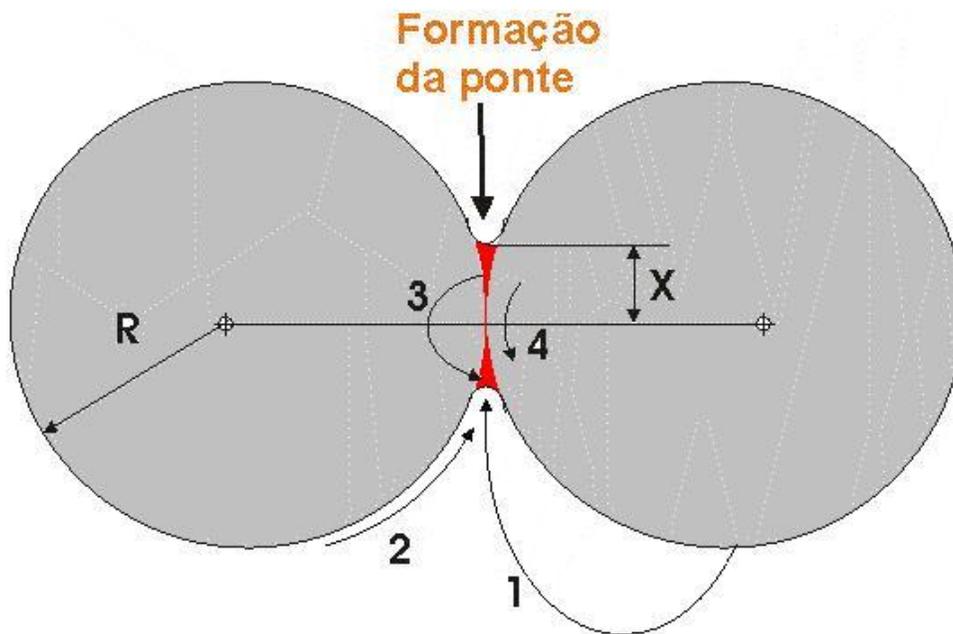


Figura 4.1: Processo de formação dos grãos

1 - mecanismo de vaporização e condensação, 2 - difusão superficial, 3- difusão no volume, 4 - difusão ao longo dos lados dos grãos, X - raio da ponte, R - raio do grão

A transferência de massa pode ser dada através da vaporização na superfície con-

vexa e condensação no ponto de entre os grãos "esferas". O alargamento da região de contato entre os grãos por este mecanismo depende da transferência de massa no tempo.

As vacâncias migram na direção da superfície côncava da região de contato e desaparece na interface entre os cristais, nos defeitos, nas deslocações ou sobre a superfície das partículas e poros.

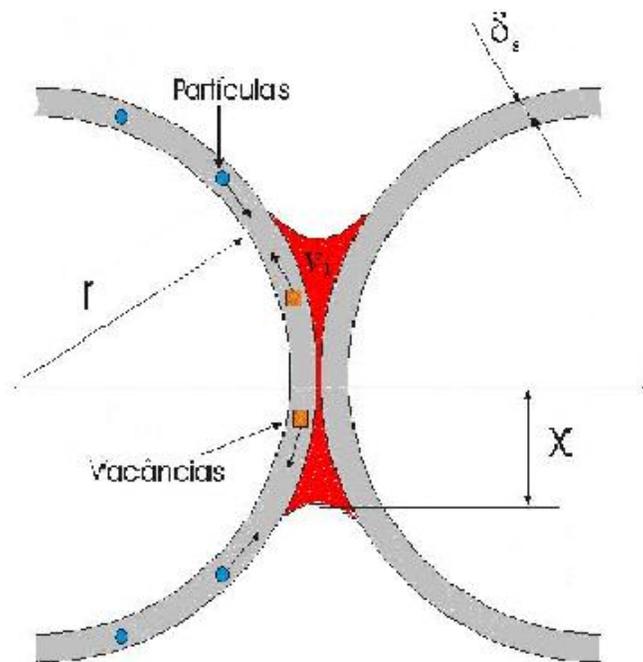


Figura 4.2: Processo de difusão dos íons.

x - raio da ponte, r - raio do grão, V_1 - volume da ponte, δ_s - espessura da camada superficial

O mecanismo de transporte de fase sólida depende da aniquilação de vacância no sítio principal da superfície, volume ou na difusão intergranular.

O primeiro estágio é finalizado quando o sistema encolhe acima de 5% em volume. Nesse estágio poros contínuos são formados entre os grãos e a porosidade é acima de 20%.

Na segunda fase da sinterização ocorre uma compactação e diminuição da porosi-

dade atingindo valores menores de 5% (assumimos que inicialmente a porosidade é maior que 30%). Portanto, o segundo estágio é caracterizado por diminuir a tamanho dos poros.

Na terceira fase é onde ocorre a recristalização e o crescimento dos grãos. A recristalização ocorre simultaneamente com o desaparecimento dos poros. O crescimento do grão é limitado devido ao tempo de síntese e também a presença de impurezas, poros e misturas devido ao movimento das paredes.

4.1.6 Sinterização com participação de fase líquida

Este é um método de fortalecimento das cerâmicas feitas de materiais naturais. Este processo produz corpos muito denso.

A dois tipos de sinterização na presença de fase líquida.

- Sinterização com pouca quantidade de fase líquida reativa
- Sinterização com pouca quantidade de fase líquida não reativa

É necessário que a fase líquida molhe a superfície do material, quando a superfície sólida das partículas é bem ou perfeitamente molhada ela é completamente coberta com uma camada da fase líquida das partículas que não estão mais em contato. A quantidade e o tipo da fase líquida pode afetar o mecanismo de sinterização como veremos abaixo. Os processos que ocorrem neste tipo de sinterização são fortemente afetados pela condição em que são feitos, assim, as características do processo de sinterização pode ser descritas quantitativamente.

4.1.6.a Sinterização com pouca quantidade de fase líquida reativa

Neste processo o material contem usualmente entre 2-10% do peso de fase líquida, e a sinterização ocorre através do mecanismo de difusão da espécie na fase líquida, a presença da fase líquida também facilita o transporte de íons.

O processo de sinterização pode ser descrito como uma pequena quantidade de fase líquida formada entre as partículas permitindo a aproximação e densificação. A magnitude da fase líquida e sólida determinam a forma da ponte líquida e a magnitude das forças atrativas entre as partículas. A sinterização com participação de pequena quantidade de fase líquida reativa pode ser caracterizada pelo processo de dissolução de cristais, transporte de componentes da fase líquida e deposição sobre os cristais com mesma composição em sítios removido mais adiante.

4.1.6.b Sinterização com grande quantidade de fase líquida

A sinterização com grande quantidade de fase líquida é usada especialmente para densificação dos materiais cerâmicos. Dependendo da quantidade e da temperatura de agente fluído o material final é completamente sinterizado.

A sinterização com grande quantidade de fase líquida pode ser dividida em três estágios:

Primeiro estágio - ocorre quando uma quantidade suficiente da fase líquida é formada entre os componentes das partículas. Neste estágio é assumido que a fase líquida reaja com as paredes cristalinas.

Segundo estágio - neste estágio ocorre a dissolução da fase sólida e a reação com a fase líquida, isto envolve o processo de dissolução e re-precipitação da fase sólida "recristalização".

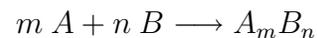
Terceiro estágio - ocorre quando as partículas se aproximam de uma tal distância que elas podem formar um esqueleto sólido. O processo então ocorre como descrito para a sinterização na ausência da fase líquida adicionado ao efeito de difusão da fase líquida através do contorno do grão.

4.1.7 Sinterização reativa

Mesmo em temperaturas muito altas, algumas substâncias não entram dentro do grão para formar um corpo compacto em intensiva sinterização. Estas substâncias se decompõem ou a energia fornecida é insuficiente para completar a sinterização. Este é um fenômeno comum para compostos com alto conteúdo de ligação covalentes.

Neste processo de sinterização os cristais da nova fase ligante são formados entre os cristais da substância sólida. Os cristais da fase ligante são idênticos uns aos outros podendo ser diferentes da composição original e preenchem os poros entre os cristais.

A reação que ocorre na sinterização reativa é dada por:



A sinterização reativa envolve três variantes

1. A fase inicial é gasosa e reage com o semi-produto do material formado pelas tecnologias normais da cerâmicas.
2. A reação é tipicamente heterogênea, o gás reage sobre a superfície da fase sólida.
3. A reação pode consistir de um número de mecanismo distinto.

O Primeiro estágio consiste na absorção do gás e na subsequente dissociação das moléculas sobre a superfície da substância sólida. O produto reagido pode ser formado como uma contínua camada superficial ou como um núcleo separado. Se uma camada contínua é formada a reação, então, só poderá ocorrer via a difusão dos reagentes através desta camada. Em camadas compactas isto é usualmente lento e assim há um controle de taxa do mecanismo de reação.

O mecanismo de sinterização é afetado por varias variáveis. As mais importantes são:

- A composição e tamanho dos grãos das substâncias iniciais.
- A composição, pressão e taxa de fluxo da atmosfera gasosa.

- A porosidade do semi-produto e suas dimensões.
- A temperatura de aquecimento.
- O tempo.

4.1.8 Sinterização sob pressão

Um grande número de substâncias não conseguem se formar por meio dos métodos convencionais, isto é, uma consequência da alta pressão de gás nos poros, da pequena difusão do volume ou decomposição de substâncias em altas temperaturas.

Algumas vezes são feitas algumas tentativas para melhorar as propriedades físicas dos materiais. A sinterização sob pressão usualmente envolve todos os mecanismos de sinterização descritos acima onde a força interna é completada pela pressão externa.

No estágio inicial ocorre uma compactação através do deslocamentos de partículas que são algumas vezes quebradas ou formadas.

A sinterização sobre o efeito de pressão é acelerada devido ao efeito da pressão externa. A velocidade da reação chega a ser 10 vezes mais rápida que a velocidade da amostra feita sob condições normais.

4.2 Difração de raios-x

A técnica de difração de raios-x (DRX) é uma técnica muito poderosa, pode ser usada para identificar as fases cristalinas presente no material e medir as propriedades estruturais destas fases, tais como: tensão, estado químico, tamanho do grão, eptaxia, composição da fase, orientação preferencial e defeitos estruturais. A DRX ainda pode ser usada para determinar a espessura de filmes finos, arranjos atômicos em materiais amorfos e espaçamentos atômicos.

A DRX é uma técnica não destrutiva o que faz dela uma técnica ideal para o estudo das propriedades estruturais. Podem ser estudadas amostras em forma de pó ou sólidas desde que a superfície seja plana sem irregularidades.

A DRX pode detectar qualquer elemento da tabela periódica, no entanto a DRX é mais sensível a elementos com alto número atômico. Uma alternativa para análise de amostras constituídas de elementos com pequenos números atômicos é a difração de nêutrons ou a difração de elétrons. A sensibilidade do DRX depende só do material de interesse.

4.2.1 Princípios básicos

A figura 4.3 mostra um diagrama esquemático do experimento de DRX, onde os raios-x incidem com ângulo θ e são coletados num ângulo 2θ com relação a amostra. Em um experimento típico a intensidade difratada, número de fótons emitidos, é medida como função do ângulo de orientação da amostra 2θ .

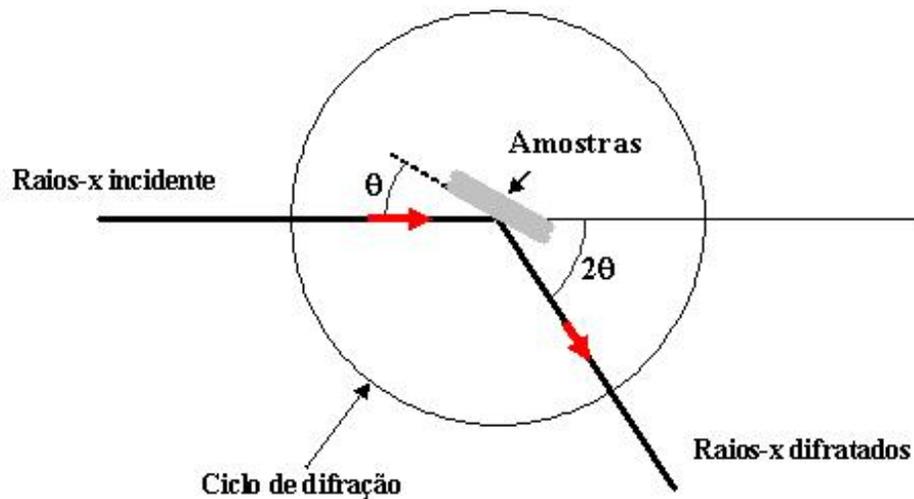


Figura 4.3: Difração de raios-x

O comprimento de onda λ é tipicamente $0.7 - 2 \text{ \AA}$ que corresponde a energia de raios-x de 6 - 17 KeV ($E=12,4 \text{ KeV} / \lambda$).

Os materiais cristalinos são constituídos de planos atômicos espaçados numa distância d , mas podem ser constituídos de muitos planos atômicos cada um com um espaçamento diferente.

Para distinguir estes planos é introduzido um sistema de coordenadas com vetores unitários $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Para um cristal cúbico estes vetores formam um sistema ortogonal. Qualquer plano atômico pode ser agora unicamente distinguido pelos índices de Miller (fig. 4.4 e 4.5) - o índice de Miller são os três recíprocos dados pela interseção dos planos com os eixos a, b, c e são reduzidos para menores números inteiros; assim um plano (hkl) intercepta o eixo cristalográfico em $a/h, b/k, c/l$;

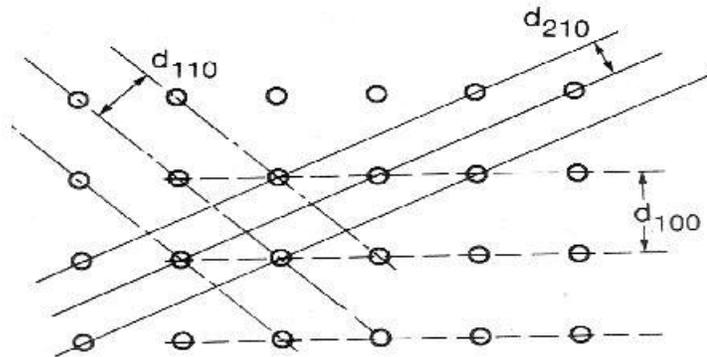


Figura 4.4: Vários planos atômicos e seus espaçamentos d em um cristal cúbico simples e os índices de Miller dos planos atômicos deste cristal.

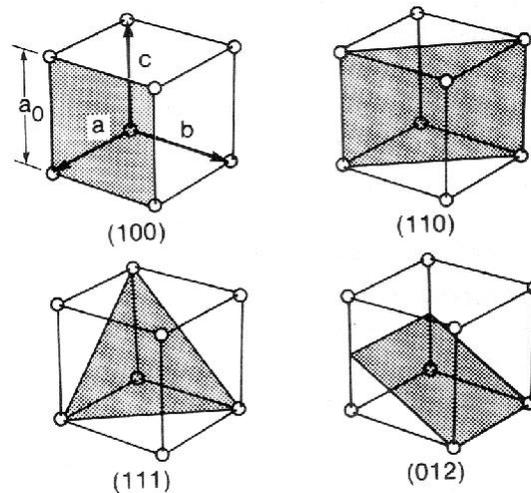


Figura 4.5: Ilustração dos planos num cubo.

Como podemos ver na fig.4.5 o plano (012) intercepta os eixos \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} em ∞ , 1, 0.5, respectivamente. Sendo assim $h = 1/\infty = 0$, $k = 1/1 = 1$, $l = 1/0,5 = 2$.

O espaçamento d entre os planos (hkl) é denotado por d_{hkl} e para um cristal cúbico ele é dado por,

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (4.8)$$

onde a_0 é a constante da rede do cristal.

Quando os raios-x, incidindo na amostra com um ângulo θ_{hkl} , são espalhados pelos planos atômicos no cristal sofrendo um efeito de interferência construtiva, um pico de difração pode ser detectado num ângulo $2\theta_{hkl}$. A condição para que haja interferência construtiva nos planos com espaçamento d_{hkl} é dado pela lei de Bragg,

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}(\theta_{hkl}) \quad (4.9)$$

Para um monocristal ou um filme fino epitaxial só há um ângulo θ_{hkl} que satisfaz a lei de Bragg. Para uma amostra policristalina a difração ocorre quando qualquer plano ou cristalito satisfaz a condição de difração sendo, portanto observado vários picos no espectro de difração de raios-x.

4.2.2 Intensidade dos raios-x difratados

A intensidade dos raios-x difratados depende da absorção de raios-x pelo próprio material. A intensidade transmitida decai exponencialmente com a distância que os raios-x penetram na amostra e este decréscimo é descrito pelo coeficiente linear absorção μ . O comprimento de absorção e o comprimento de decaimento são dados por $1/\mu$ e $1/e$, respectivamente. Para um comprimento de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ os valores típicos para o comprimento de decaimento são de 1 mm, 66 mm e 4 mm para carbono, silício e ferro respectivamente, exceto próximo da banda de absorção, onde μ cresce com o aumento do número atômico e com o aumento do comprimento de onda.

Desprezando o fator geométrico, a soma das intensidades dos raios-x difratados para um monocristal é:

$$I_{hkl} = k|F_{hkl}|^2, \quad (4.10)$$

onde k é uma constante e F_{hkl} é o fator de estrutura para o pico de difração (hkl) e esta relacionado ao arranjo atômico do material. Especificamente, F_{hkl} é a transformada de Fourier da posição do átomo em uma célula unitária. A contribuição de cada átomo depende do seu fator de forma, que é igual ao número atômico Z para 2θ pequeno, mas decresce quando 2θ aumenta. Assim a DRX é mais sensível a materiais com alto Z e para baixo Z a difração de nêutrons ou elétrons pode ser mais útil. Os conceitos desenvolvidos acima foram feitos usando uma aproximação cinemática que é válida apenas para espectros com pequenas intensidades. Para cristais perfeitos, monocristais, a intensidade de difração é grande e esta aproximação torna-se inadequada sendo agora usada a teoria dinâmica.

No cristal perfeito os raios-x incidentes sofrem reflexões múltiplas de planos atômicos e a teoria dinâmica mede a interferência entre estas reflexões. A atenuação no cristal não é dada pela absorção, e.g. μ , mas é determinada pelo caminho em que a reflexão múltipla interfere. Quando a condição de difração é satisfeita a intensidade difratada de um cristal perfeito é essencialmente a mesma da intensidade incidente. A largura do pico de difração é extremamente pequena (menor que $0.001 - 0.005^\circ$) e depende de $2\theta_{hkl}$ e F_{hkl} .

4.2.3 Métodos de difratometria de raios-x

São vários os métodos de difratometria de raios-x utilizados para caracterizar amostras sejam elas cerâmicas, filmes finos, monocristais, materiais amorfs, polímeros ou qualquer outro tipo de material. Cada método visa medir um determinado fenômeno das amostras. Descreveremos abaixo os principais métodos de difratometria de raios-x e suas aplicações.

4.2.3.a Geometria de Bragg-Brentano

A geometria de Bragg-Brentano também conhecida como $\theta - 2\theta$ é usada extensamente para caracterizar amostras com uma orientação preferencial ou orientadas aleatoriamente. Nesta geometria o feixe de raios-x é colimado por fendas e incide na amostra com um ângulo θ e os raios-x difratados num ângulo 2θ passam através de outras fendas chamadas de fendas receptoras onde são novamente colimados para então serem detectados.

A amostra é rotacionada com a metade da velocidade angular do detector, desde que os raios-x incidente e difratado fazem o mesmo ângulo na superfície da amostra, as informações estruturais são obtidas sobre os planos (hkl) paralelos a esta superfície (fig. 4.6).

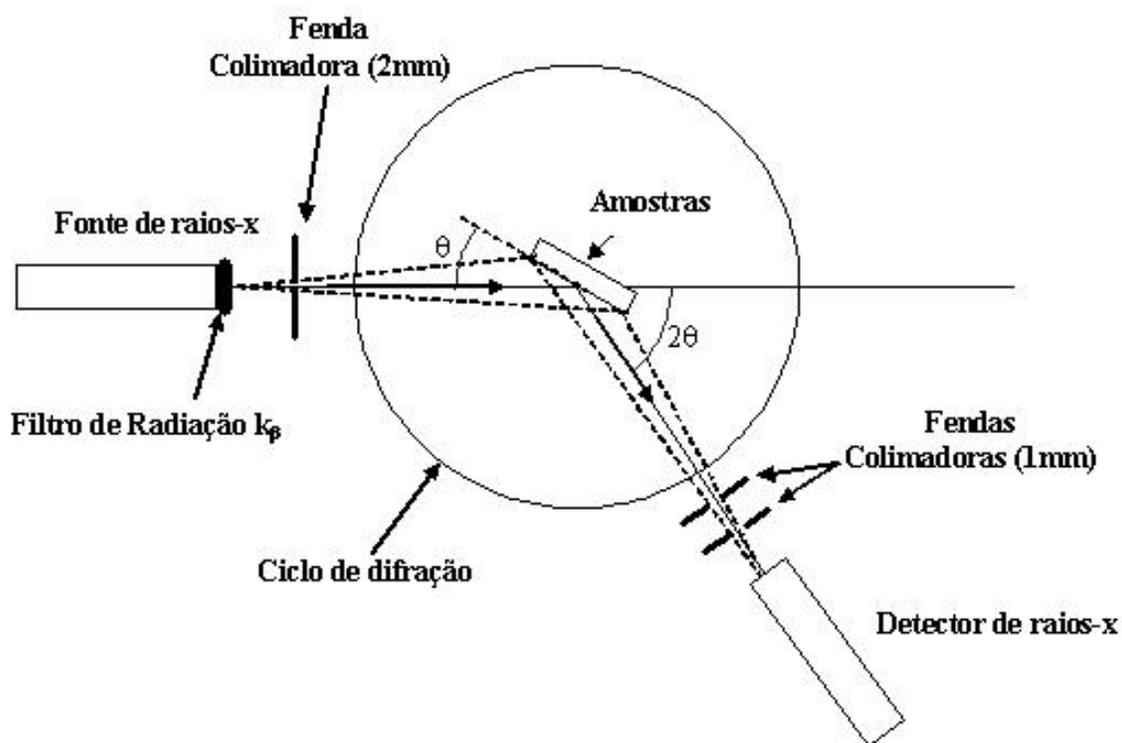


Figura 4.6: Difração de raios-x pela geometria Bragg-Brentano ou $\theta - 2\theta$.

4.2.3.b Geometria de Seemann-Bohlin

Na geometria de Seemann-Bohlin os raios-x incidentes encontram a amostra fixa em um pequeno ângulo $\gamma \approx 5 - 10^\circ$ e os raios-x difratados são armazenados em um detector que se move ao longo do círculo do foco (fig. 4.7). Como γ é fixo, o ângulo entre os raios-x incidente e o plano difratado muda quando o detector move-se através de 2θ . Este método é mais adequado para utilizações em amostras policristalinas tendo orientação cristalina aleatória ou aproximadamente aleatória.

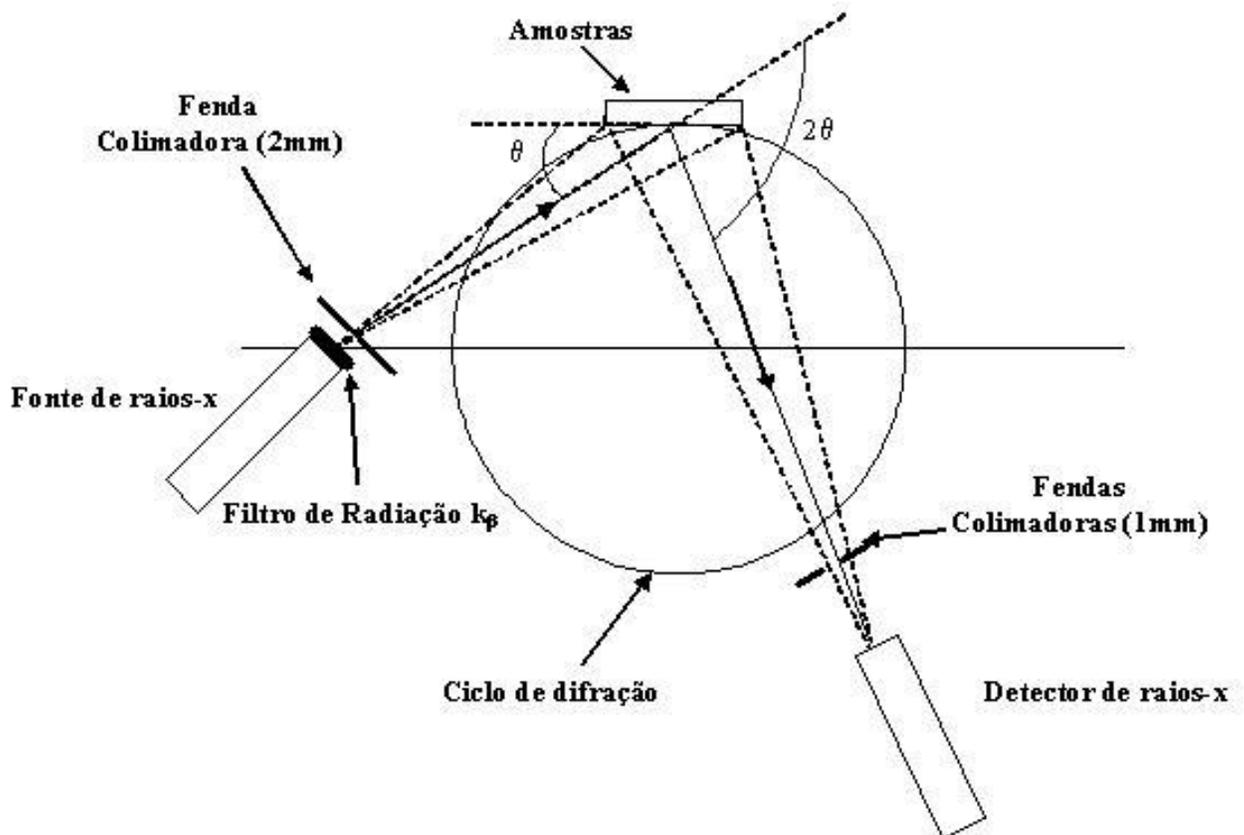


Figura 4.7: Difração de raios-x pela geometria Seemann-Bohlin.

4.2.3.c Difractometria de cristal-duplo

Num difratômetro de cristal-duplo (DCD) a geometria é similar à geometria Bragg-Brentano, mas o feixe incidente é primeiro difratado em um monocristal perfeito (colocado próximo do foco) passando então o feixe a ser monocromático é bem colimado. Isto assegura que a medida da largura do pico de difração da amostra é estreito. Permitindo assim alta resolução nas medidas. Desde que a largura dos picos de difração no DCD são estreitas, este método é capaz de determinar desvios muito pequenos no espaçamento d causados por tensões internas.

4.2.4 Caracterização de amostras por DRX

4.2.4.a Identificação de fases

A DRX permite obter uma concreta identificação das fases cristalinas de uma amostra sendo assim, esta é uma das mais importantes aplicações do DRX.

A indentificação da fase cristalina é feita através de comparação do espectro obtido com o padrão dado pelos arquivos de difração do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, swathmore, pensylvania 1986).

Há algumas dificuldades na hora de identificar as fases, se as amostras tiverem uma direção preferencial ou em caso de amostras com várias fases presentes.

Resumindo, a DRX é um método não destrutivo excelente para identificação de fases e caracterização das propriedades estruturais de amostras, sejam elas cerâmicas policristalinas, amostras monocristalinas, materiais amorfos, filmes finos ou multicamadas. A DRX é indispensável para caracterização estrutural em amostras e é de fácil implementação.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O principal objetivo desta técnica é obter imagens amplificadas com resolução de até 10 nm . Esta técnica é usada tanto na pesquisa quanto nas atividades industriais e hospitalares.

A microscopia eletrônica de varredura é baseada no bombardeamento da superfície do material por um feixe de elétrons focalizado numa fina ponta. Os elétrons penetram na superfície da amostra provocando interações que resultam na emissão de fótons e elétrons da superfície da amostra que são coletados por detectores apropriados. As amostras analisadas por esta técnica devem ser compatíveis com vácuo, condutoras ou cobertas com uma fina camada de filme condutor. Esta técnica pode fornecer informações sobre o tamanho dos grãos, rugosidade, impurezas na superfície, podem também produzir mapas distinguindo elementos com alto e baixo número atômico, produzir mapas distinguindo defeitos, domínios magnéticos e distinguindo regiões carregadas eletricamente em semicondutor. Quando anexado a um espectro de dispersão de energia (EDS) o MEV pode fornecer informações sobre a composição química em regiões próximo da superfície dos materiais. A principal diferença entre olho humano e o microscópio eletrônico de varredura é o tipo de radiação eletromagnética utilizado por eles, isto é, o olho humano utiliza o comprimento de luz visível e o microscópio eletrônico de varredura utiliza o comprimento de onda dos elétrons possibilitando visualizar imagens em escalas de até 10 nm .

A profundidade da qual as informações são coletadas variam de nanômetros a micrometros, dependendo da energia do feixe primário usado e do processo físico que provê o contraste.

4.3.1 Processo básico de operação

O processo básico de operação é baseado na produção em vácuo de um feixe de elétrons focalizado numa fina ponta de dimensões muito pequena que rastreia a superfície do material. Quando estes elétrons penetram na superfície do material ocorre um grande número de interações que resultam na emissão de elétrons ou fótons da superfície, como mostrado na figura 4.9.

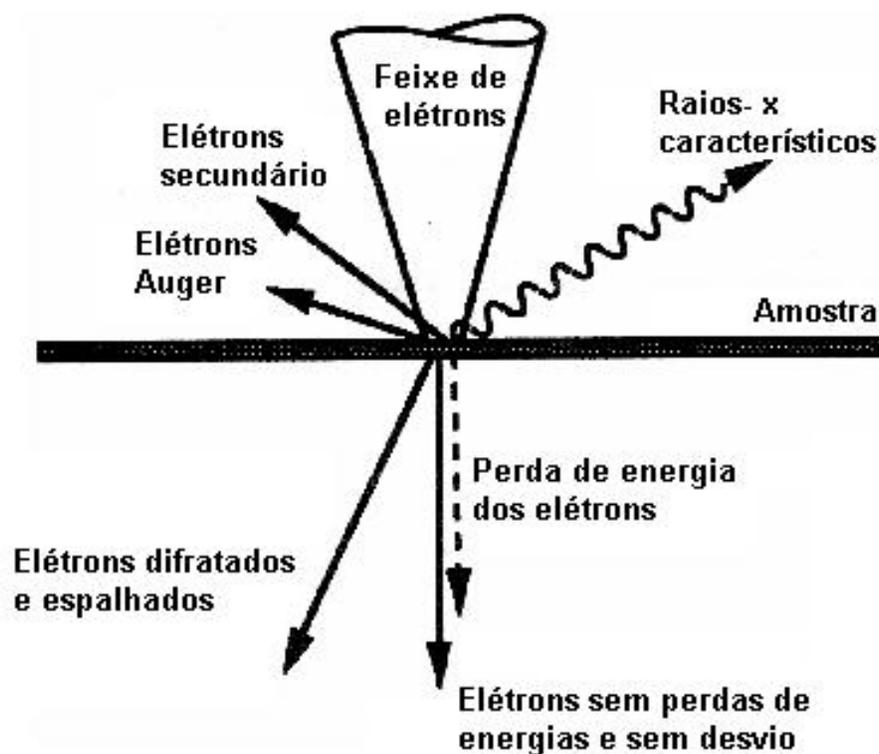


Figura 4.8: Processo de interação do feixe de elétrons com a amostra.

Uma grande fração dos elétrons emitidos pode ser coletada por detectores apropriados. A saída dos detectores podem ser usada para modular o brilho do tubo de raios catódicos (CRT) onde as entradas x e y se movimentam em sincronismo com a voltagem $x - y$ de rastreamento do feixe de elétrons desta forma a imagem é formada no

CRT. Cada ponto que o feixe ataca sobre a amostra é mapeado diretamente sobre um ponto da tela do CRT (fig 4.9).

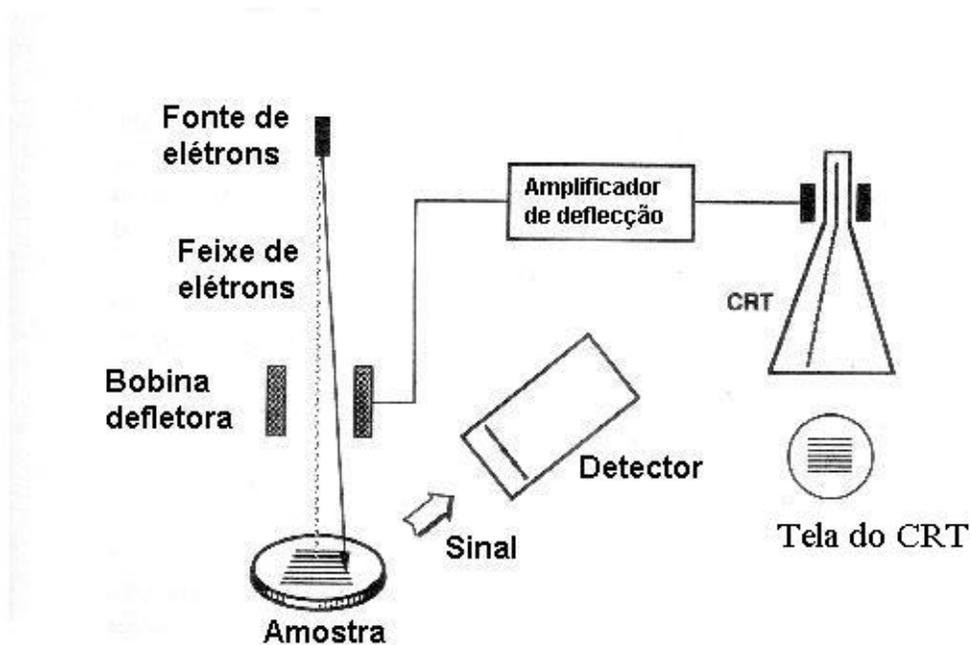


Figura 4.9: Diagrama esquemático do processo de operação do MEV.

O MEV pode obter imagens por três processos, que são separados de acordo com suas energias, e são produzidos por diferentes mecanismos. Os tipos de imagens obtidas são,

- Imagens de elétrons secundários (SEI-Secondary electron image)
- Imagens de elétrons retro-espalhados (BEI-backscattered electron image)
- Mapas elementares de raios-x.

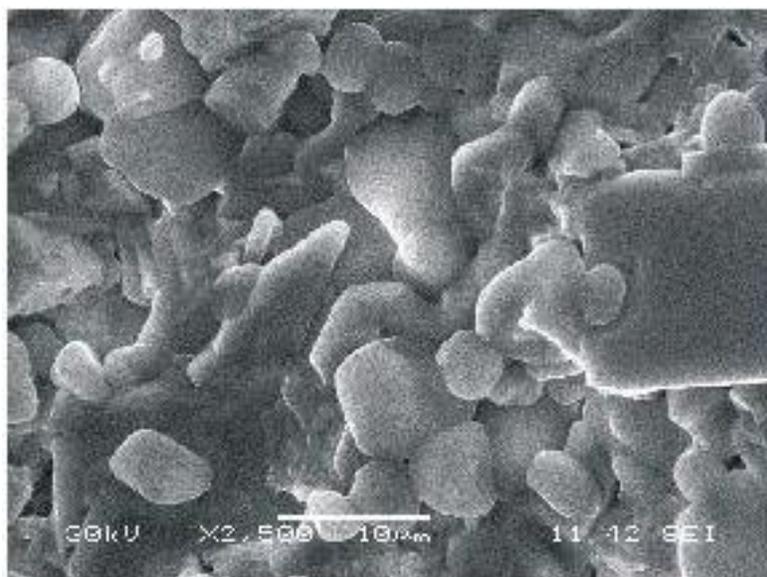


Figura 4.10: Microscopia usando o SEI.

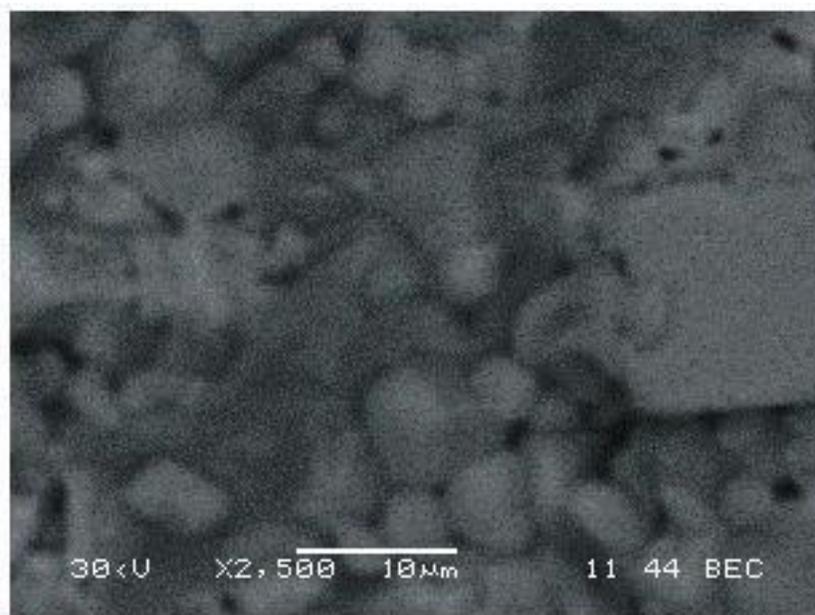


Figura 4.11: Microscopia usando o BEI. Regiões claras, fase CLBCO, regiões escuras ligas de Ba-S-O.

Quando um elétron primário com alta energia interage com um átomo ele sofre um espalhamento inelástico com um elétron do átomo ou um espalhamento elástico com o núcleo do átomo.

Nas colisões inelásticas entre os elétrons do feixe primário com os elétrons do átomo há uma transferência de energia entre os elétrons, se a energia transferida é muito pequena o elétron emitido provavelmente não terá energia suficiente para sair da superfície, se a energia transferida excede a função trabalho do material (energia que mantém os elétrons ligados aos núcleos do átomo) o elétron emitido poderá sair da superfície do material.

Quando a energia do elétron emitido é menor que 50 eV ele é por convenção chamado de "elétron secundário" ou simplesmente "secundário". A maior parte dos elétrons secundários emitidos são produzidos muito próximo da superfície, dentro poucos nanômetros. Os elétrons secundários produzidos mais profundamente no material sofrem colisões inelásticas adicionais, perdendo um pouco de sua energia no interior da amostra.

Os elétrons com altas energias são chamados de "elétrons primários", estes elétrons são espalhados sem perder energia cinética (i.e. por colisões elásticas) pelo núcleo do átomo. Os elétrons espalhados por estas colisões podem gerar depois colisões posteriores perdendo energia por espalhamento inelástico.

Os elétrons que são emitidos pela amostra com energia maior que 50 eV são denominados de elétrons retro-espalhados (BSE), isto inclui os elétrons, Auger, de qualquer forma muitos BSE tem energia comparável com a energia do feixe primário. O retro-espalhamento ocorre geralmente em materiais com grande número atômico. Assim o feixe passa pelos átomos com baixo número atômico para áreas com altos números atômicos, conseqüentemente o sinal produzido pelos elétrons retro-espalhados gera imagens que possuem menor brilho, mas apresentam um contraste maior. Isto leva a uma diferença de contraste para diferentes elementos podendo assim fornecer um mapa da composição dos elementos que compõe a superfície do material

A contribuição para a formação da imagem por elétrons secundários podem ser divididas em três grupos,

- SEI - resulta da interação do feixe incidente com a amostra em pontos na entrada.
- SEII - são produzidos por BSE na saída da amostra.

- SEIII - são produzidos por BSE que se formam na superfície da amostra e interagem fortemente com componentes no interior do MEV, sua ocorrência não é freqüente.

Usualmente é definido:

I_0 - como a corrente do feixe primário. I_{BSE} - como a corrente dos elétrons retro-espalhado (BSE). I_{SE} como a corrente dos elétrons secundários (SE).

A corrente transmitida através da amostra para a terra I_{AT} é dada pela lei das correntes de kirchoff que neste caso é representado por:

$$I_0 = I_{BSE} + I_{SE} + I_{AT} \quad (4.11)$$

A fração de elétrons retro-espalhados e de elétrons secundários emitidos por elétron incidente, definidos como o rendimento dado por ν e δ respectivamente, são dadas pelas relações:

$$\nu = \frac{I_{BSE}}{I_0} \quad (4.12)$$

$$\delta = \frac{I_{SE}}{I_0} \quad (4.13)$$

Nos microscópios eletrônico de varredura (MEV) mais usuais a energia do feixe primário varia de poucas centenas de eV a $30 keV$. Os valores de ν e δ podem mudar ao longo deste intervalo.

O valor de ν aumenta com o aumento do número atômico mas, para um número atômico fixo permanece constante para toda a energia acima de $5 KeV$.

O valor de δ diminui suavemente como aumento da energia do feixe depois de alcançar um pico em algumas voltagens baixas usualmente entorno de $1 KeV$. Para uma voltagem fixa ele varia muito pouco com a variação do número atômico.

Uma outra interação importante é quando os elétrons primários colidem com o elétron central ejetado de um átomo de um sólido. O átomo excitado pode decair para o estado fundamental e emitir seus raios-x característicos ou elétron Auger.

O sinal dos raios-x emitido pode ser organizado de acordo com sua energia em um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS) ou pelo comprimento de onda com

um espectrômetro de comprimento de onda (WDS). Esta distribuição é característica dos elementos que os produzem. O MEV pode usar este sinal para produzir imagens elementar, que mostram a distribuição espacial de partículas de elementos diferentes.

Os elétrons primários podem viajar distâncias consideráveis em um sólido antes de perder bastante energia através de colisões e não ser mais capaz de excitar os átomos e emitir raios-x. Isto faz com que um grande volume da amostra possa produzir emissão de raios-x para qualquer posição de um pequeno feixe primário. A resolução espacial deste tipo de imagem poderá ser melhor que $0.5 \mu m$.

Há duas formas de produzir imagens por retro-espalhamentos:

A primeira é colocar uma grade entre a amostra e o detector de SE com uma excitação de $-50V$ aplicado nele, isto poderá repelir o SE desde que só o BSE poderá ter energia suficiente para penetrar no campo elétrico da grade. Este tipo de detector não é muito efetivo para detecção de BSE porque ele coleta em pequenos ângulos sólidos. Para coletar dados de um ângulo sólido muito grande o detector localizado acima da amostra pode ser trocado para coletar os BSE. Há dois tipos de detectores comumente usados para isto. O primeiro usa uma camada de diodo de silício tipo n parcialmente esgotada com uma camada de ouro que converte os elétrons BSE incidentes em pares de elétron-buraco a uma taxa de 1 par por $3,8 eV$. O segundo usa um par de detectores de Si separando os números atômicos diferentes pelo contraste topográfico. Um outro tipo de detector chamado de detector múltiplo foto cintilador, usa materiais que podem fluorescer sobre um bombardeamento de alta energia dos elétrons retro-espalhados (BSEs) para produzir sinal de luz que pode ser mais adiante amplificado. O detector fotomultiplicador é usado para produzir (BSE) micrografia, desde que não há secundários elétrons SE presente, detalhes da topografia da superfície não são muito evidente aparece apenas o contraste de números atômico.

Ambos os detectores de energia dispersiva e comprimento de ondas dispersiva de raios-x podem ser usado para detecção elementar em MEV.

Os detectores podem produzir um sinal de saída que é proporcional ao número de fótons de raios-x na área sobre o bombardeamento de elétrons. Com um EDS a saída fornece um histograma mostrando o número de eventos versus energia do raios-x.

4.3.2 Instrumentação

A principal característica do MEV está na coluna de elétrons contendo a fonte de elétrons (i.e. canhão) as lentes de focalização magnética, a câmara de vácuo da amostra e as regiões de estágios (a baixo da coluna) e os consoles eletrônico contendo o painel de controle, a fonte de potência eletrônica e os módulos de varredura.

Um detector de raios-x de estado sólido para EDS é usualmente anexado a coluna e é localizado na área imediatamente acima do suporte da amostra; os componentes eletrônicos do detector estão em um módulo separado.

A função global do canhão de elétron é produzir um feixe de elétrons saindo de um menor ponto possível. As lentes atuam para diminuir estes pontos e focalizá-lo dentro da amostra. A efetiva área de emissão pode ser de alguns micrometros de diâmetro e poderá focalizar eventualmente em um ponto menor, tal como da ordem de 1 a 2 nm da amostra.

As fontes de elétrons usuais são filamento termiônico de tungstênio ou de LaB_6 .

No primeiro caso o filamento de tungstênio é aquecido para permitir que elétrons sejam emitidos via emissão termiônica. Temperaturas tão altas quanto 3000 $^{\circ}C$ são necessárias para produzir uma fonte com brilho suficiente. Estes filamentos são de fácil manuseio, mas precisam ser trocados frequentemente devido ao seu desgaste. Estes filamentos tem um tempo de vida médio de 100 h.

O material LaB_6 tem uma função trabalho menor que a do tungstênio e assim podem ser operados em baixas temperaturas produzindo uma fonte de elétrons mais eficaz. Porém, o filamento de LaB_6 requer um vácuo muito melhor que o usado para filamentos de tungstênio para que se possa obter uma boa estabilidade e um longo tempo de vida.

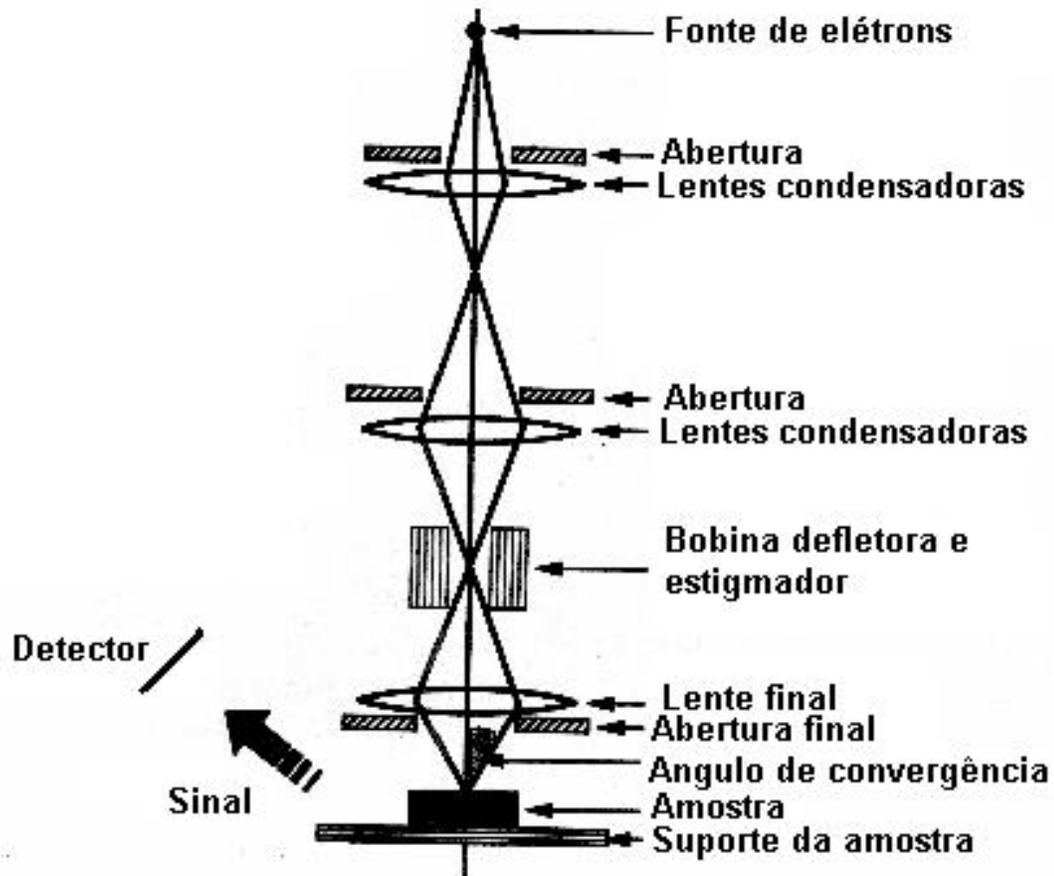


Figura 4.12: Sequências de lentes de amplificação no MEV.

O feixe gerado atravessa uma série de lentes antes de atingir a amostra. Cada lente tem uma abertura definitivamente associada que limita a divergência do feixe de elétrons. As lentes do topo são chamadas de lentes condensadoras e são operadas como se elas fossem um única lente. Aumentando a corrente através das lentes condensadoras o comprimento focal é diminuído e a divergência aumenta, isto faz com que o feixe de corrente sobre a lente seguinte seja diminuído. O aumento da corrente através da primeira lente reduz o tamanho da imagem produzida (assim o termo spot size é utilizado para este controle). Um pequeno spot size geralmente requer uma maior cor-

rente na primeira lente, isto faz com que a resolução das imagens melhorem, no entanto este processo produz ruídos que são inerentes ao sistema.

O feixe chega assim ao final da combinação das lentes. A lente final faz uma última focalização do feixe na superfície da amostra. A amostra é anexada a um suporte que possui movimentos nos eixos x e y , bem como inclinação com respeito ao eixo do feixe de elétrons, e rotação sobre o eixo normal a superfície da amostra. Uma movimentação final do eixo z permite ajustar a distância entre a lente final e a superfície da amostra. Esta distância é chamada de distância de trabalho. A distância de trabalho e o limite do tamanho da abertura do ângulo de convergência são mostrados na figura 4.12. Tipicamente o ângulo de convergência é de poucos milésimos de grau e ele pode ser diminuído por usar uma abertura final menor ou por aumentar a distância de trabalho.

4.3.3 Amostras requeridas

O MEV necessita de muito poucas considerações na preparação de amostras, ele exige apenas que as amostras sejam compatíveis com vácuo e que apresentem boa condutividade elétrica. Se a amostra for isolante há ainda um método pelo qual ela pode ser estudada no MEV, fazendo-se uma simples deposição de uma camada condutora com cerca de 10 *nm* de espessura. Normalmente utiliza-se um filme de carbono, ouro ou algum outro metal sobre a amostra. Deve-se tomar bastante cuidado para evitar distorções das imagens por deposição de acamadas não uniformes ou por aglomeração de camadas do material. Se uma análise de raios-x é feita sobre tal camada da superfície, cuidado adicional deve ser tomado para excluir ou corrigir qualquer pico de raios-x gerados do material depositado.

Amostras isolantes não cobertas também podem ser estudadas utilizando-se uma baixa voltagem no feixe primário ($< 2 \text{ KeV}$). No entanto, ainda estaremos sujeitos a comprometer a resolução da imagem por alguma extensão.

Se definirmos o campo total de elétrons como $\sigma = \delta + \nu$, então quando $\sigma < 1$ nós devemos fornecer ou remover elétrons da amostra para evitar enchimento de carga. Por isso usamos amostras condutoras ou cobertas com camadas condutoras, pois com isso

criamos um caminho de condução entre a terra e a amostra.

A figura abaixo (fig 4.13) que mostra o gráfico de σ como função da energia dos elétrons na superfície.

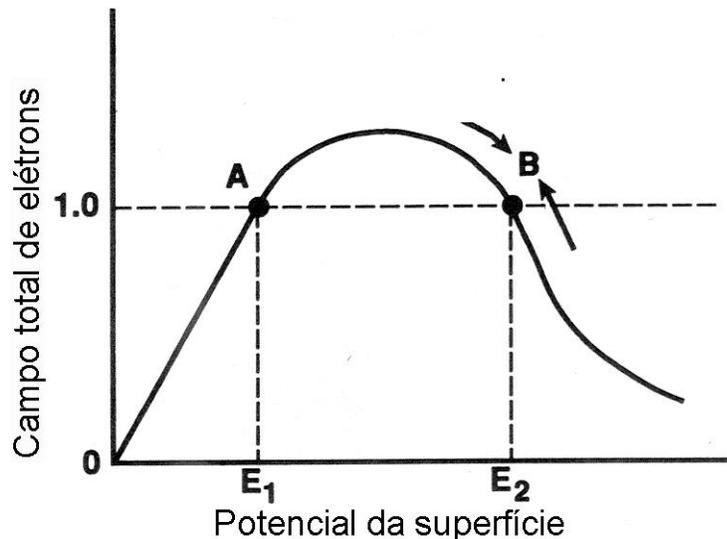


Figura 4.13: Campo total de elétrons versus potencial de superfície da amostra.

Se a amostra é um metal e encontra-se coberta com uma camada de óxido, é necessário utilizar-se altas voltagens de aceleração para melhorar a imagem. A razão para isto é que o feixe de alta energia passa através da camada de óxido, e pode criar pares de elétrons-buracos em um número suficiente para estabelecer a condução local.

4.3.4 Aplicações

As imagens obtidas no MEV podem vir a ter grandes utilidades, possuindo vastas aplicações em todos os ramos da ciência. Listamos abaixo algumas dessas aplicações:

- A uniformidade das imagens permite que as imagens possam ser usadas para fazer medida precisa de comprimento. O MEV pode ser uma ferramenta muito precisa para metrologia.
- O fato de o coeficiente do SE variar em um caminho conhecido com o ângulo que o feixe primário faz com a superfície da amostra, permite uma determinação acurada da morfologia da superfície. Inclinando a amostra suavemente entre 5-8 graus podemos fornecer imagens de excelente qualidade em 3D. Isto pode ser muito útil para análise de fratura de superfície e estudos de topografia no processamento e circuito integrados e instrumentos.
- Pode ser feita análise de imagens e processamento de imagens; fornecendo informações sobre o tamanho e os aspectos das partículas.
- Os elétrons também podem ser canalizado através da rede cristalina. Quando a canalização ocorre, poucos elétrons retro-espalhado podem existir na superfície. O modelo de canalização gerado pode ser usado para determinar o parâmetro de rede e a tensão entre os grãos.

4.4 EDS

O espectrômetro de dispersão de energia de raios-x (EDS) é uma técnica muito útil para a caracterização elementar da estrutura da superfície dos materiais, com esta técnica é possível detectar quase todos os elementos da tabela periódica desde que estejam presentes na amostra em quantidade suficiente e tenham número atômico maior que o do berílio ($Z = 4$). Esta técnica possibilita determinar a estequiometria das fases presentes na amostra.

Devido ao elevado background do sinal detectado nos microscópios eletrônicos e da superposição dos picos, a mínima quantidade necessária para que os elementos presentes na amostra possam ser detectados é da ordem de 1 – 2% em peso atômico. A mínima quantidade necessária para que os elementos possam ser detectados pode ser incrementado para elementos com número atômico menor que 10.

A precisão das medidas pode ser melhor que 2% para grandes concentrações do material quando utiliza-se uma amostra padrão plana e polida que tenha concentração similar a da amostra a ser investigada. Usando-se como padrão elementos puros é esperado precisão de 4-5%. Em análises feitas sem usar padrões a precisão pode ser muito ruim. Na análise de elementos com concentrações menores que 5% do peso atômico a precisão relativa é de 10% até para elementos com padrões. Para amostras com superfície rugosas, ou em amostras partidas ou ainda, com grãos pequenos a precisão pode ser da ordem de 50%.

Nas aplicações mais comuns o espectrômetro de EDS é acoplado a coluna de elétrons em instrumentos como o microscópio eletrônico de varredura (MEV), micro-análise com ponta de elétrons (MAPE) ou microscópio eletrônico de transmissão (MET).

O espectro de EDS pode ser obtido de quase qualquer amostra, desde que possa ser colocada no alvo do microscópio. A voltagem de aceleração é escolhida de acordo com o elemento a ser estudado.

Em filmes finos usualmente é desejado minimizar a escala de elétrons e usar a aceleração de voltagem (E_0) um pouco maior que a voltagem crítica de ionização (E_c) das linhas de raios-x de interesse. Para amostras volumétricas é mais importante maximizar a produção de raios-x maximizando a energia do feixe de elétrons. Neste

caso, aceleração de voltagem pode ser idealizada como $2 - 2.5 \times E_c$.

O EDS tem sido usado para controle de qualidade e teste de análise em muitas indústrias incluindo indústrias de computadores, semicondutores, metais, cimento, papel e polímeros. O EDS tem sido usado, também, na medicina para análise de sangue, tecidos, ossos e órgãos e, no controle de poluição para identificação de amianto bem como, nos estudos de arqueologia e oceanografia. A maior vantagem do EDS é a velocidade na coleta dos dados devido a eficiência dos detectores. As desvantagens são: a pobre resolução na largura dos picos (os picos no EDS são aproximadamente $100\times$ maiores que o comprimento do pico natural, isto faz com que muitos picos se superponham), a intensidade dos picos são relativamente pequenas em relação ao background (devido ao alto background formado pela radiação e pelos elétrons que sofrem desaceleração na superfície quando colidem com os átomos) .

4.4.1 Princípio da produção de raios-x

Os raios-x são produzidos como resultado da ionização de um átomo por uma alta energia de ionização onde a camada interna de elétrons é removida. Para o átomo ionizado voltar ao estado fundamental, um elétron de uma camada externa de maior energia preenche a vacância da camada interna, este processo libera uma quantidade de energia igual a diferença de energia entre as duas camadas.

O excesso de energia que é único para cada transição atômica, poderá ser emitido por um átomo ou como um fóton de raios-x ou poderá ser alto absorvido e emitido como um elétron Auger.

Com exemplo temos que se a camada K é ionizada o elétron ejetado é repassado para a camada L_3 e o raio-x emitido é tabelado como uma característica de raios-x $K\alpha_1$. o buraco que existe na camada L poderá ser preenchido por um elétron da camada superior, conhecido como a camada M. Esta transição M-L pode resultar na emissão de outro raios-x, tabelada como uma das possíveis transições entre M-L. A cascata de transição pode continuar até alcançar a ultima camada. Assim num átomo que possui muitas camadas, é possível a existência de muitas emissões como resultado da primeira ionização.

4.4.2 Instrumentação

O coração do EDS é um diodo feito de um cristal de silício com átomos de lítio difundido. Quando um fóton de raio-x entra no detector através do lado semiconductor tipo n há uma grande probabilidade que ele ionize o átomo de silício através do efeito fotoelétrico. Isto resulta na emissão de um raio-x ou um elétron Auger que volta a produzir um número de pares de elétrons-buracos no $Si(Li)$ a uma taxa de um par para cada $3.8 eV$ de energia.

Ambos os portadores de cargas movem-se livremente através da rede até atingirem o detector de contagem produzindo um sinal que é amplificado para que possam ser processados por um conversor analógico-digital ou de um analisador de multi-canal (AMC). Uma vez que o sinal é aceito pelo conversor ele é usado para carregar um capacitor que é descarregado através de uma fonte de corrente constante o tempo de descarga do capacitor é proporcional a amplitude do pulso, e então a energia do raio-x. Os dados coletados são mostrados num histograma de energia como na figura abaixo (fig. 4.14).

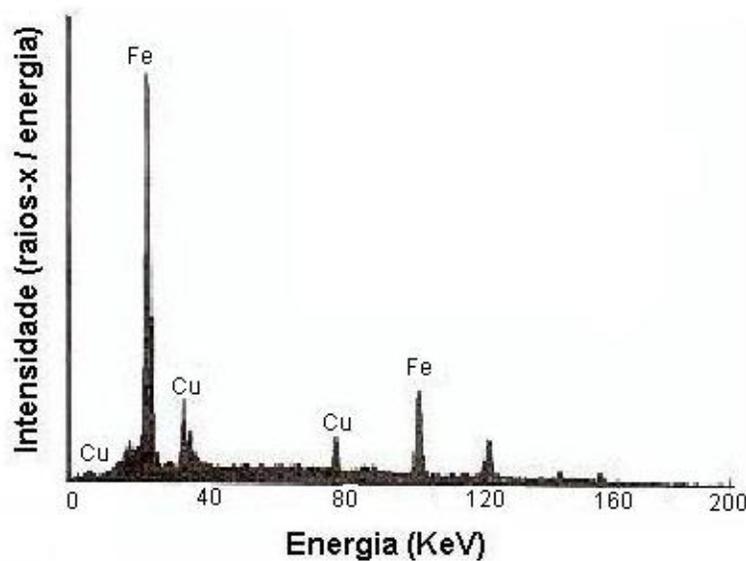


Figura 4.14: Histograma de energia obtido por um típico EDS.

Os detectores são mantidos em vácuo e à temperatura de nitrogênio líquido para reduzir o ruído eletrônico e inibir a difusão do lítio quando a voltagem é aplicada.

A sensibilidade dos detectores se anula para altas energias, maiores que 20KeV, devido ao fato do cristal de Si(Li) com espessura típica de 3-5mm torna-se transparente para alta energia de raios-x (fig. 4.15).

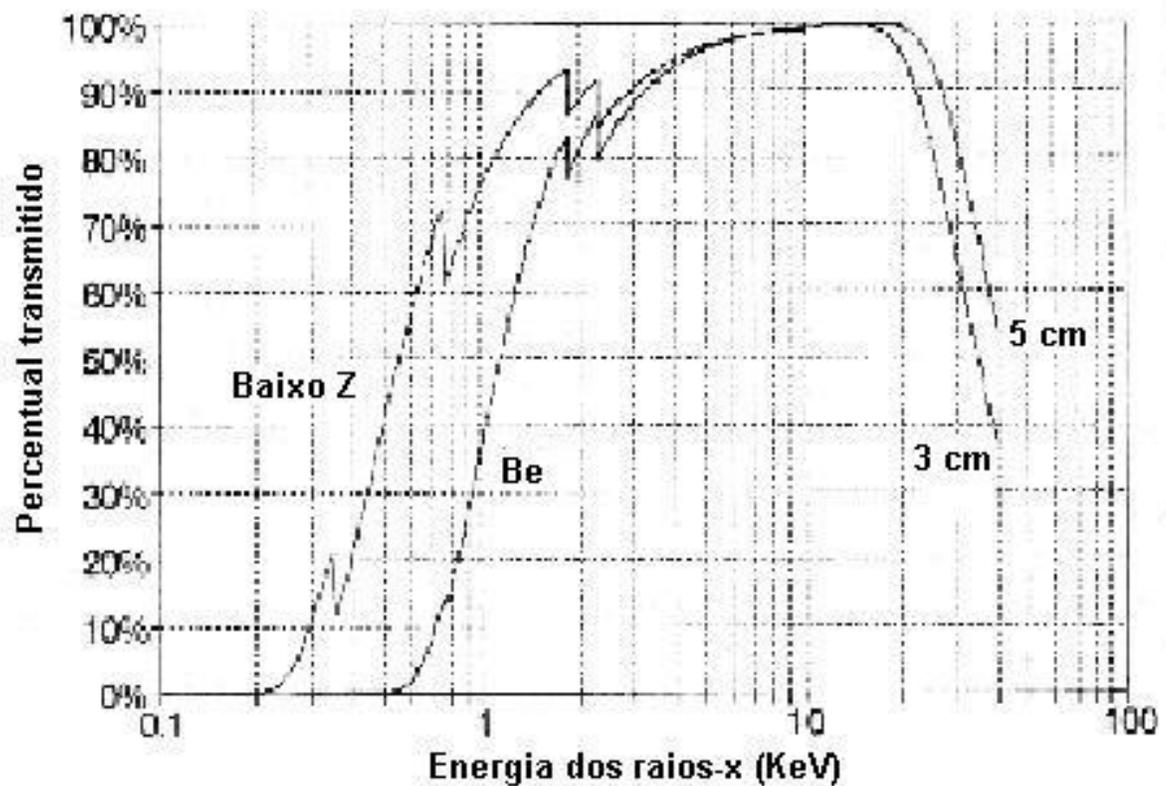


Figura 4.15: Sensibilidade dos detectores em função da energia.

O cristal de Ge com Li acumulado Ge(Li) ou mais recentemente cristais feito de Ge com alta pureza (HPGe) são muito menos transparente aos elétrons a alta energia que o

Si porque o $Ge(Z = 32)$ tem um poder de parar os elétrons emitidos muito maior que o $Si(Z = 14)$.

A maior vantagem do EDS é que ele pode ser posicionado muito próximo da amostra e pode apresentar uma grande ângulo sólido para coleção dos raios-x emitidos. O ângulo sólido de um típico EDS é acima de 10 vezes maior de que, por exemplo, o de um espectrômetro de dispersão de comprimento de onda (WDS).

Com o EDS mais fótons de raios-x podem ser coletados por elétron incidente, de forma que uma corrente mais baixa ou um diâmetro de sonda menor pode ser usado (reduzindo danos a amostra). Assim, os detectores são normalmente manufacturados com uma área ativa de 10 mm^2 ou 30 mm^2 de diâmetro.

4.4.3 Superposição dos picos e limite de mínima detecção

A resolução de energia de um detector de estado sólido é definida como a máxima largura a meia altura (FWHM) do pico obtido em E_0 quando um feixe de raios-x monoenergético incidente no detector tem energia E_0 . Idealmente esta largura pode ser muito pequena, mas devido a natureza estatística do processo de detecção de pares de elétrons-buracos, pode haver alguma flutuação na medida da energia dos raios-x. Para um EDS moderno a FWHM de um pico a 70 KeV é de $0,282 \text{ KeV}$ e acima de 150 KeV de 8.04 KeV .

A superposição dos picos devido a baixa resolução dos detectores é um dos maiores problemas no EDS. A superposição de picos ocorre quando dois picos com mesma amplitude são separados por uma energia menor que metade da FWHM do pico. Nestas circunstâncias eles podem se unir e aparecer com um pico gaussiano. Este problema está presente não só na identificação do pico individual mas também na determinação da amplitude dos picos como indicado na figura 4.16,

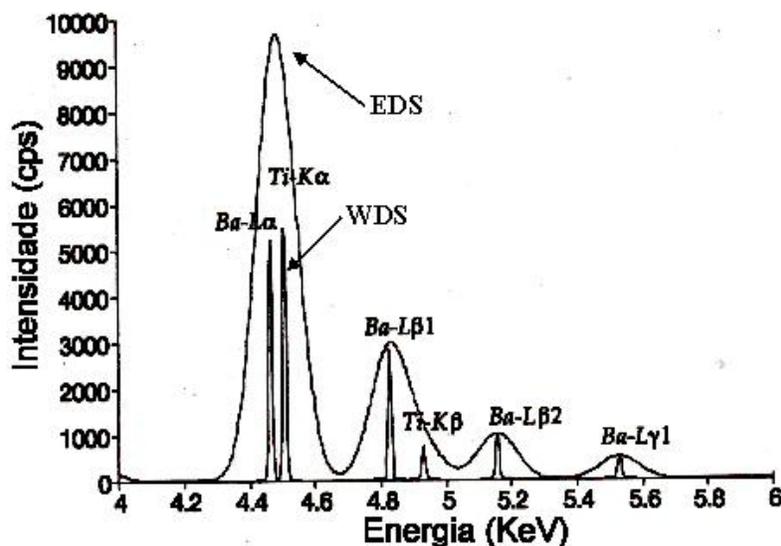


Figura 4.16: Comparação este os espectros obtidos por um EDS e por um WDS.

A superposição dos picos dificultam a análise de raios-x moles, especialmente quando tratamos da linha K dos raios-x de elementos com $Z < 10$, a linha L do raios-x dos metais de transição ou a linha M dos elementos terras raras. O desvio da posição do pico na maioria dos detectores é da ordem de $60 - 90 \text{ eV}$ e os picos apresentam uma largura na faixa de $300 \text{ a } 1000 \text{ eV}$ como mostrado na figura 4.16. Junto com este problema tem-se o problema da forma do pico que, usualmente não é puramente gaussiano.

O limite de detecção mínima (MDL) de um pico isolado sobre um background uniforme é proporcional a raiz quadrada do FWHM. Assim uma redução na resolução do espectro poderá aumentar o MDL.

Se os dados coletados sobre ambos EDS e WDS são feitos usando uma corrente apropriada para o EDS (poucos nA) o MDL com o EDS poderá ser $3 - 5$ vezes melhor que o obtido com o WDS. Mas se o WDS é usado em sua corrente normal de ponta ($20 - 100 \text{ nA}$) o MDL obtido usando-se o WDS poder ser acima de 10 vezes melhor que o do EDS.

4.4.4 Amostra requeridas

As amostras a serem analisadas devem ser de preferência sólida devido a limitação do alto vácuo requerido pela coluna de elétrons, no entanto amostras em forma de pó podem ser utilizada desde que sejam previamente compactadas ou fixadas em epóxi. As amostras líquidas são difíceis de serem estudadas.

Uma superfície polida é requerida para melhor precisão nas análise quantitativas, uma vez que superfícies rugosas podem causar absorção inadequada e gerar sinais de raios-x, que dificultam a contagem e o processo de quantificação.

Amostras não condutoras apresentam usualmente um problema devido ao excesso de cargas acumulado na superfície do material. Para evitar isto um caminho condutor é criado aterrando-se as amostras, isto é, as amostras isolantes são cobertas com uma fina camada de filme condutor ligando a amostra a terra.

4.5 Medidas de resistividade elétrica

Esta técnica permite verificar as propriedades relacionadas com as propriedades eletrônicas dos materiais, permitindo portanto verificar uma das propriedades básicas dos supercondutores, a temperatura crítica, e extrair parâmetros que caracterizam as propriedades de transporte de corrente elétrica nesses materiais. Este tipo de medidas é fundamental para desvendar o mecanismo responsáveis pelas propriedades de transporte de corrente elétrica em amostras supercondutoras.

Em amostras supercondutoras policristalinas estas medidas podem nos fornecer informações sobre a temperatura crítica e sobre a densidade de corrente crítica.

Quando se deseja obter a temperatura crítica as medidas de resistividade devem ser feitas usando baixas correntes para minimizar os efeitos de dissipação de calor nos contatos. Quando o objetivo é verificar a densidade de corrente crítica é usado corrente muito alta onde é estipulado um limite para o valor da tensão lida.

Em amostras supercondutoras estas medidas são feitas aplicando-se uma corrente elétrica e medindo-se a tensão, através do método das quatro pontas para minimizar os efeitos térmicos dos contatos. Estas medidas podem ser feitas usando correntes ac ou dc.

O uso de corrente dc trás problemas devido aos efeitos térmicos de contato que contribuem com uma tensão dc gerada pelo gradiente de temperatura nas junções de materiais diferentes, já o uso de corrente ac trás problemas devido a perda de indutância e capacitância, estes efeitos de perdas podem se tornar significantes a não ser que seja usado um sinal ac com frequência muito baixa.

Descreveremos em mais detalhes o uso da técnica chamada de medias de resistividade semi-dc onde é usada uma fonte bipolar de corrente permitindo eliminar os problemas gerados nas medidas com correntes dc e ac.

O sistema para medidas de resistividade elétrica montado consiste de:

- Nanovoltímetro modelo 2182 da Keithley
- Fonte de corrente dc modelo 2400 da Keithley

- Controlador de temperatura modelo 540 da LakeShore
- Refrigerador de ciclo fechado da APD Cryogenics com dois estágio de expansão modelo DE202 conectado a um sistema de alto vácuo composto por uma bamba mecânica acoplada a uma bomba difusora ambas da Edwards, permitindo obter-se vácuos da ordem de $10^{-8} torr$.

Os equipamentos são conectados a um computador via porta GPIB (IEEE-488) e controlado por um programa escrito na linguagem LabView (fig. 4.17).

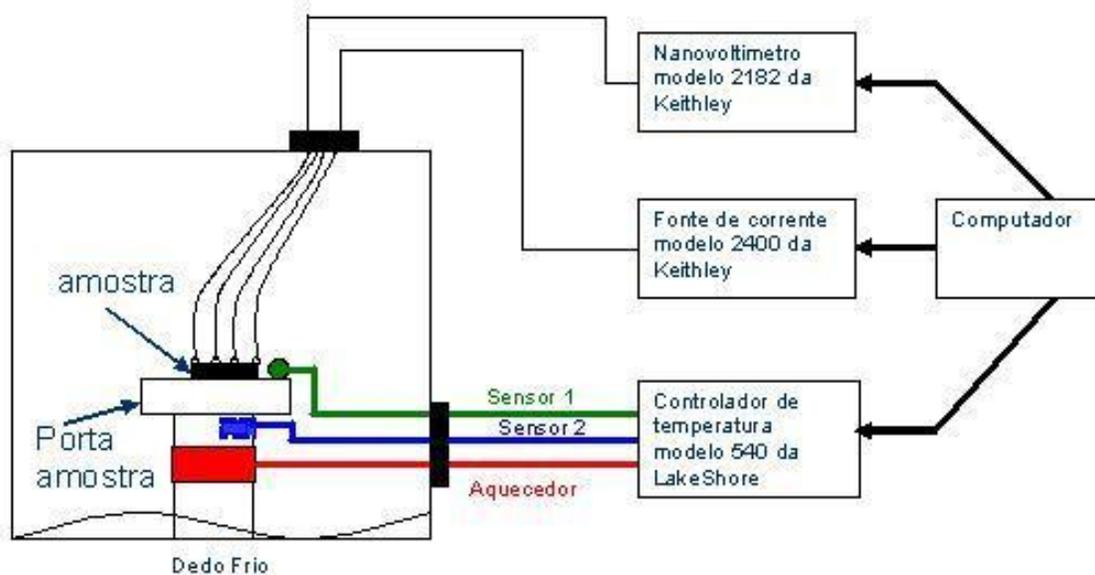


Figura 4.17: Sistema de medidas de resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica realizadas através desta técnicas são feitas da seguinte forma. Aplica-se uma corrente positiva I_+ e mede-se V_+ em seguida aplica-se uma corrente negativa de mesma intensidade I_- e mede-se V_- se os contatos forem

feitos do mesmo material e as duas medidas forem feitas antes que o gradiente de temperatura mude as voltagens devido aos contatos térmicos podem ser complementemente canceladas. Na prática isto raramente ocorre.

Na técnica semi-dc o cálculo final da resistência é dada por:

$$R_{amostra} = \frac{V_+ - V_-}{|2I|} \quad (4.14)$$

onde,

$R_{amostra}$ → é a resistência real da amostra.

V_+ → é a tensão medida quando a corrente é I_+ .

V_- → é a tensão medida quando a corrente é I_- .

I é a intensidade da corrente aplicada.

Numa situação real quando o gradiente de temperatura nos contatos mudam como tempo e as voltagens térmicas de contato não são totalmente eliminadas sendo aumentado por um termo que é função da diferença de temperatura entre os dois contatos durante a medida, podemos implementar o modelo matemático dado acima e incluir o termo devido a variação de voltagem térmicas, com isso temos:

$$V_{+(medido)} = V_+ + V_t \quad (4.15)$$

$$V_{-(medido)} = V_- + V_t + \delta V_t \quad (4.16)$$

onde,

V_t → é voltagem térmica quando V_+ é medida.

$\delta V_t \longrightarrow$ é a mudança da voltagem térmica entre as medidas de V_+ e V_- .

Com isto temos:

$$R_{amostra} = \frac{V_+ + (\delta V_t)/2}{|I|} \quad (4.17)$$

com,

$$\delta V_t = k (\delta T) \quad (4.18)$$

(δT) é a variação de temperatura entre as medias e k é o coeficiente de voltagem termoeletrico.

Este sistema permite obter um erro percentual de $\approx 0,0714\%$ levando em conta que a precisão da fonte de corrente a 100 mA é de $\approx 0,066\%$ e que o nanovoltímetro apresenta precisão de na faixa de 10 mV de $\pm 54 \text{ ppm}$

A resolução do sistema sem usar o filtro de ruídos é de,

$$\Delta R = \frac{\Delta V}{I} \leq \frac{1 \text{ nV}}{100 \mu\text{A}} = 10^{-9} \text{ m}\Omega$$

Para obter melhores resultados é necessário evitar os ruídos devidos aos campos elétricos e magnéticos. Nesta montagem nos usamos uma blindagem ao campo elétrico em todos os fios que são aterradas juntamente com o próprio dedo frio.

4.6 Medidas de magnetização

Esta técnica permite caracterizar uma das propriedades básicas comum a todos os materiais supercondutores, elas ainda podem nos fornecer muitas informações sobre os parâmetros supercondutores e as propriedades magnéticas dos materiais. Dentre as propriedades supercondutoras podemos obter:

- Temperatura crítica
- Densidade de corrente crítica
- Campo critico termodinâmico H_c
- Campo critico inferior H_{c1}
- Campo critico superior H_{c2}
- Comprimento de penetração London λ
- Comprimento de coerência ξ
- Fração supercondutora
- Perdas de energia dentro das amostras

As principais técnicas que permitem que nos façamos estas medidas são:

- Balança de Faraday

- Magnetômetro de amostras vibrantes
- Métodos indutivos

Nós nos deteremos nas técnicas de medidas de magnetização por processo indutivo que foi a técnica utilizada para fazer as medidas de magnetização através de um magnetometro comercial da Quantum Design acoplado com sensor SQUID modelo MPMS-5S.

As medidas de magnetização podem ser feitas usando um campo magnético dc, ac ou usando um campo ac superpondo um campo dc.

O processo de medidas de magnetização *dc* baseia-se na mudança de fluxo magnético dB gerado pela introdução da amostra dentro de uma bobina com N espiras e área de seção transversal A produzindo uma voltagem "força eletromotriz" dado por:

$$\varepsilon = -kNA \frac{db}{dt} \quad (4.19)$$

onde k depende do sistema de unidades usado, no SI $k = 1$ e no cgs $k = c^{-1}$. (59)

O processo de medidas de magnetização *ac* a voltagem induzida na amostra é simplesmente amplificada, o aumento da susceptibilidade é dada por $\Delta M/\Delta H$ é medido diretamente, este método é limitado a campos relativamente baixos.

Utilizamos o magnetômetro comercial da Quantum Design acoplado com sensor SQUID, este equipamento é capaz de produzir campos magnéticos na faixa de $-50 KOe < H < 50 KOe$ e opera numa temperatura entre $1,7 K < T < 400 K$ com precisão de $0,01 K$ a susceptibilidade magnética pode ser medida em campos até $50 KOe$ com precisão de $5 \times 10^{-9} emu$.

O sistema de aquisição de dados neste equipamento é composto por bobinas coletoras acopladas a um sensor SQUID contendo um laço de junções Josephson do tipo $S - N - S$ que é acoplado a uma fonte RF e um amplificador de sinal.

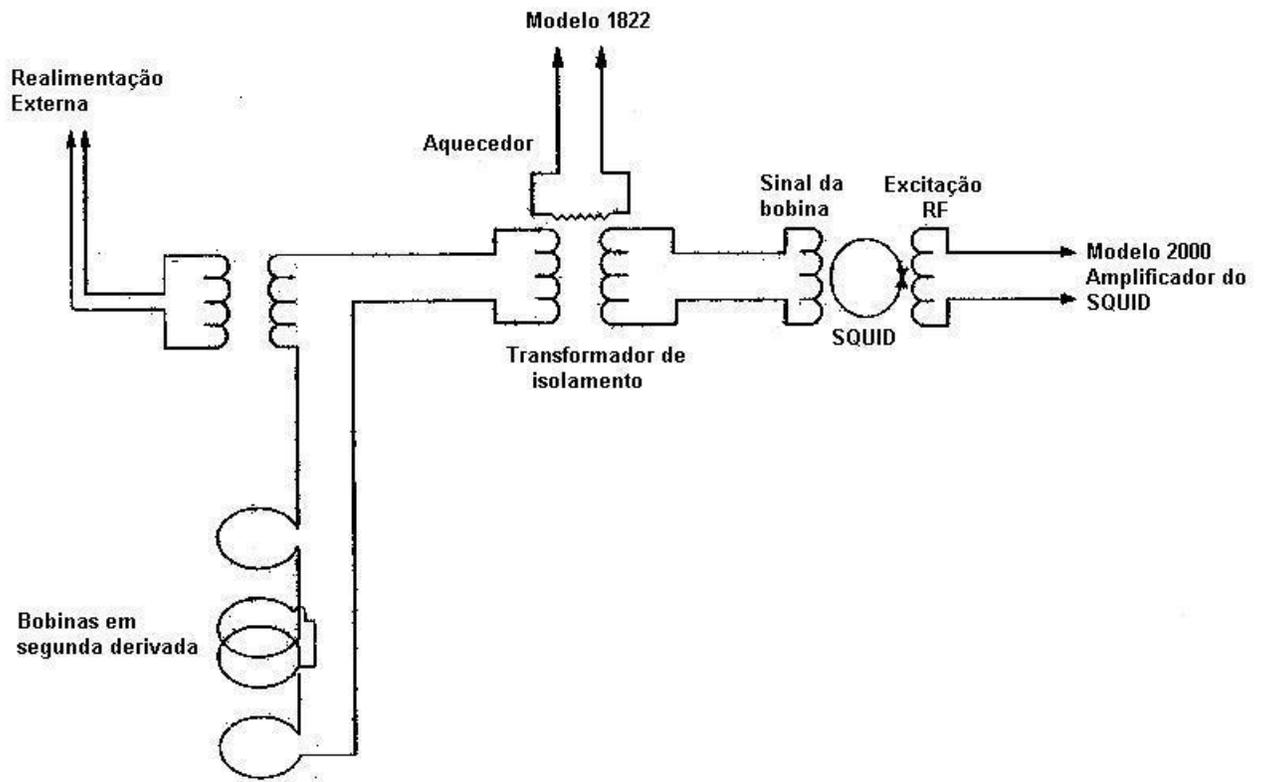


Figura 4.18: Sistema de detecção do SQUID

As bobinas coletoras são enroladas numa configuração de segunda derivada dispensando blindagem magnéticas.

Este equipamento é composto por vários controladores são eles:

- **controlador 1822** é responsável pela translação e transporte das amostras, do acoplamento do aquecedor interno do detector SQUID, da fonte de corrente da bobina supercondutora, da chave de operação do modo persistente, da impedância de do detector do nível de hélio líquido.
- **controlador 1802** ponte R/G que controla o sensor de temperatura e o aquecedor de gás.
- **controlador 2000** responsável pela excitação rf do SQUID e amplificação do sinal.

Estes controladores são dirigidos via interface GPIB (IEEE-488) através de um software desenvolvido pela quantum design.

O sensor SQUID dc são composto por duas junções Josephson ligadas em paralelo como mostrado na figura.

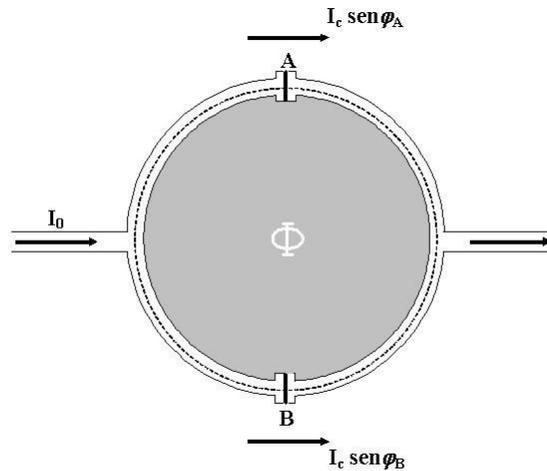


Figura 4.19: SQUID dc

Podemos ver que a corrente que entrar no sensor I_0 com intensidade e fase conhecida é dividida em duas componentes que passam pelos ramos A e B sofrendo diferentes mudanças de fases que podem ser calculada através do fluxo em um circuito fechado no interior do anel supercondutor. Fazendo uma integração ao longo do caminho percorrido pela corrente podemos relacionar a diferença de fase com o fluxo, sendo dada por:

$$\varphi_A - \varphi_B = 2\pi \left(n + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (4.20)$$

onde n é um número inteiro, a corrente máxima que passa pelo SQUID para um dado fluxo é dado por:

$$i_{max} = 2I_c \cos \left| \cos \left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right| \quad (4.21)$$

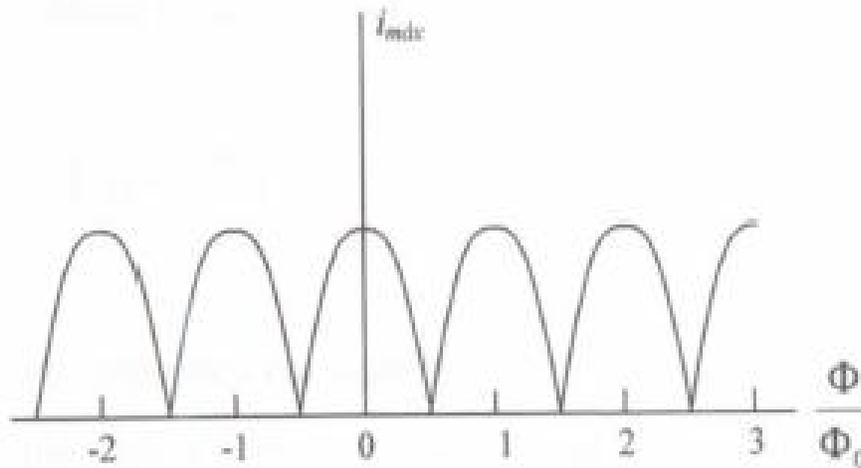


Figura 4.20: Ilustração do padrão de interferência para a corrente total máxima

A corrente máxima é modulada e assume máximos em múltiplos inteiros de Φ_0 , esta modulação permite medir fluxos magnéticos de pequenas frações de Φ_0

O sensor SQUID rf é composto por uma única junção Josephson e a sua forma de operação é basicamente a mesma do SQUID dc só que agora o sensor deve ser usado em frequências muito altas da ordem de 20 a 30 MHz, para que não haja um curto circuito na junção devido ao ramo supercondutor não interrompido. O monitoramento da frequência é feito por acoplar uma corrente rf no circuito do SQUID através de uma bobina. É possível mostrar que a magnitude da perda rf do circuito ressonante devido ao seu acoplamento ao circuito SQUID depende periodicamente do fluxo dc englobado pelo loop, com um período Φ_0 . Assim, o fator de qualidade Q do circuito, e, portanto a tensão em seus terminais, é igualmente modulada. A voltagem rf é detectada para dar a leitura de saída, dependente do fluxo, do dispositivo. Neste ponto o dispositivo

poderá da mesmo forma que o circuito dc, isto é, uma modulação de campo usual ira ser incluída fazendo com que este circuito SQUID consiga ser operado em um loop de fluxo magnético preso.

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1 Preparação das amostras

As amostras de $Ca_{0,5}LaBa_{1,5}Cu_3O_{7-\delta}$ (CLBCO) dopadas com NiS e ZnS foram preparadas através de reação de estado sólido na presença de pouca quantidade fase líquida reativa, onde os reagentes CaO , La_2O_3 , $BaCO_3$, CuO , NiS e ZnS , são levados ao forno para serem secados por aproximadamente 3 horas nas temperaturas especificadas na tabela abaixo.

Reagente	Temperatura	Pureza
CaO	300 °C	99,9995 %
La ₂ O ₃	1000 °C	99,999 %
BaCO ₃	300 °C	99,997 %
CuO	700 °C	99,999 %
NiS	100 °C	99,9 %
ZnS	100 °C	99,9 %

Figura 5.1: Pureza e temperatura de secagem dos reagentes

Após o período de secagem os reagentes são levados a temperaturas abaixo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sendo então retirados do forno e levados para o dessecador onde é esperado que alcancem a temperatura ambiente para que sejam pesados em suas razões estequiométricas de acordo com a tabela abaixo.

Massa para 1,6g de amostras							
$\text{Ca}_{0,5}\text{LaBa}_{1,5}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_3\text{O}_{7,5}$							
Elemento	x = 0.00	x = 0.01	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.075	x = 0.10	x = 0.20
La_2O_3	0.5519g	0.5517g	0.5511g	0.5506g	0.5500g	0.5493g	0.5467g
CaO	0.0633g	0.0633g	0.0632g	0.0632g	0.0631g	0.0630g	0.0627g
BaCO_3	0.4457g	0.4455g	0.4451g	0.4447g	0.4441g	0.4436g	0.4415g
CuO	0.5390g	0.5334g	0.5221g	0.5108g	0.4968g	0.4828g	0.4271g
NiS	0.0000g	0.0062g	0.0184g	0.0307g	0.0460g	0.0613g	0.1220g

Figura 5.2: Estequiometria das amostras de CLBCO dopados com NiS.

Massa para 1,6g de amostras							
$\text{Ca}_{0,5}\text{LaBa}_{1,5}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{ZnS})_x]_3\text{O}_{7,5}$							
Elemento	x = 0.00	x = 0.01	x = 0.03	x = 0.05	x = 0.075	x = 0.10	x = 0.20
La_2O_3	0.5519g	0.5515g	0.5507g	0.5498g	0.5488g	0.5478g	0.5478g
CaO	0.0633g	0.0633g	0.0632g	0.0631g	0.0630g	0.0629g	0.0629g
BaCO_3	0.4457g	0.4454g	0.4447g	0.4440g	0.4432g	0.4424g	0.4424g
CuO	0.5390g	0.5332g	0.5216g	0.5101g	0.4958g	0.4815g	0.4815g
NiS	0.0000g	0.0066g	0.0198g	0.0329g	0.0493g	0.0656g	0.0656g

Figura 5.3: Estequiometria das amostras de CLBCO dopados com ZnS.

Os reagentes foram pulverizados com a ajuda de um almofariz e pistilo até for-

marem um pó homogêneo garantindo uma reação mais efetiva e uma melhor homogeneidade dos grãos. Após a pulverização as amostras foram prensadas na forma de pastilhas e então levadas ao tratamento térmico.

Foram preparados quatro grupos de amostras em tratamentos térmicos diferentes conforme a tabela abaixo:

Grupo	Amostras	Tratamento térmico				
		1º tratamento	2º tratamento	3º tratamento	4º tratamento	5º tratamento
A	CLBCO PURA	930° C / 24h	940° C / 24h			
	CLBCO + NiS	930° C / 24h				
B	CLBCO PURA	930° C / 24h	940° C / 24h			
	CLBCO + NiS	930° C / 24h	940° C / 24h			
	CLBCO + ZNS	930° C / 24h	940° C / 24h	940° C / 24h	950° C / 24h	
C	CLBCO PURA	950° C / 24h	960° C / 24h	975° C / 48h		
	CLBCO + NiS	950° C / 24h	960° C / 24h	975° C / 48h		
	CLBCO + ZNS	950° C / 24h	960° C / 24h	975° C / 48h		
D	CLBCO PURA	900° C / 24h	930° C / 48h	950° C / 48h	960° C / 48h	975° C / 48h
	CLBCO + NiS	900° C / 24h	930° C / 48h	950° C / 48h	960° C / 48h	975° C / 48h
	CLBCO + ZNS	900° C / 24h	930° C / 48h	950° C / 48h	960° C / 48h	975° C / 48h

Figura 5.4: Temperatura e tempo dos tratamentos térmicos aplicados as amostras.

Todos os tratamentos térmicos foram feitos em atmosfera ambiente.

As amostras foram pulverizadas, homogeneizadas e pastilhadas ao término de cada tratamento térmico com exceção do último tratamento térmico. As propriedades estruturais, microestruturais e supercondutoras foram estudadas através das técnicas de DRX, análise Reitveld, MEV, EDS, magnetização e resistividade elétrica em função da temperatura. As medidas de magnetização foram feitas com as amostras na forma de pó e as medidas de resistividade foram feitas com as amostras cortadas na forma de retângulos com dimensões de 1 mm de altura, 7 mm de comprimento e 2 mm de largura.

5.2 Técnicas experimentais

5.2.1 Medidas de difração de raios-x (DRX)

As medidas de DRX foram feitas usando um difratômetro comercial de raios-x (SIEMENS modelo D-5000) com radiação k_{α} do Cu com comprimento de onda de $1,5406 \text{ \AA}$. Foi usada uma voltagem de aceleração de $40kV$ com uma corrente de $40\mu A$. O tubo de raios-x usado possui um filtro de radiação k_{β} composto por um filme fino de Be com espessura $\leq 0.4mm$ localizado na saída do feixe de radiação. As medidas de DRX são feitas em condições normais de temperatura e pressão, variando o ângulo na faixa $10^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ com incremento $\Delta\theta = 0.02^{\circ}$ e com um tempo de contagem de $1s$.

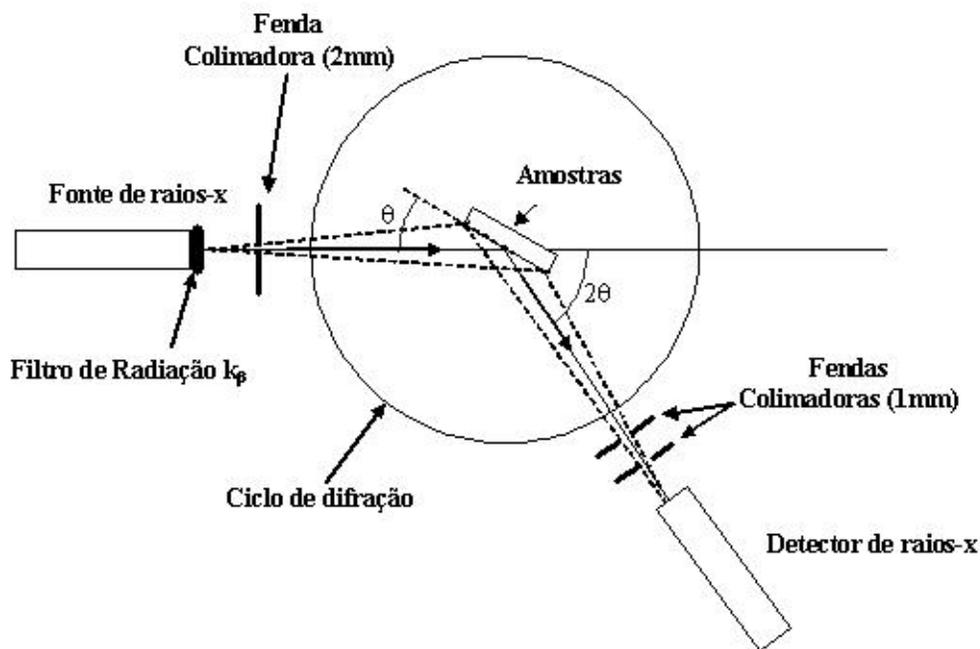


Figura 5.5: Diagrama esquemático do sistema de medidas de difração de raios-x.

5.2.2 Análise Rietveld

A análise de Rietveld foi feita utilizando o software PowderCell. Construímos uma estrutura cristalina com simetria de grupo espacial $P4/mmm$ com posições atômicas dada abaixo:

Sítio	Átomo	Coordenadas			Ocupação
		x	y	z	
Ca(1)	Ca, Ba, La	0.5	0.5	0.5	0,80 @ 0,10 @ 0,10
Ba(1)	Ba, La, Ca	0.5	0.5	0.16290	0,80 @ 0,10 @ 0,10
O(4)	O	0.5	0.5	0.15080	1,00
Cu(1)	Cu	0	0	0	1,00
O(1)	O	0.5	0	0	1,00
Cu(2)	Cu, Zn, Ni	0	0	0.3590	---
O(2)	O, S	0.5	0	0.3792	---

Figura 5.6: Fator de ocupação e posição atômicas da célula cristalina do CLBCO.

Consideramos que os átomos de Ba , Ca e La se misturam para ocupar os sítios $Ca(1)$, $Ba(1)$ e $Ba(2)$. Da mesma forma foi assumido que os íons de Ni , Zn e S substituem os átomos de Cu e O nos sítios $Cu(2)$ e $O(2)$.

As taxas de ocupação desses sítios são deixadas livres juntamente com os parâmetros de rede a e c da célula cristalina para que possam variar e se ajustar da melhor forma possível aos espectros obtidos experimentalmente.

5.2.3 MEV e EDS

As medidas de microscopia e EDS foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura comercial da JEOL modelo JSN-5900 usando como detector um filme fino amorfo de berílio com resolução de 128 eV.

As medidas de EDS foram feitas usando uma aceleração de voltagem acima de 20kV com corrente do feixe de 84 μ A com um tempo de contagem de 60s podendo detectar elementos com $Z > 4$.

As amostras são coladas no alvo do microscópio com tinta de carbono para assegurar um caminho condutor entre a amostra e o alvo. Fazendo isto, garante-se que as amostras estão aterradas, evitando assim o possível acúmulo de cargas eletrostática na superfície da amostra.

5.2.4 Medidas de resistividade

As medidas de resistividade elétrica foram feitas usando a técnica semi-dc com a temperatura sendo incrementada continuamente numa taxa de 0.35 K/mim. As amostras são inicialmente pintadas com faixas bem definidas usando tinta de prata. Posteriormente as amostras são levadas para um suporte, onde são pressionadas pelos fios e é adicionado a ela mais tinta de prata garantindo a adesão e firmeza nos contatos (fig. 5.7 e 5.8).

As medidas foram feitas usando uma corrente de 1 mA e tomando a média de 30 medidas para cada ponto experimental.

A resistividade foi calculada usando a relação:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (5.1)$$

onde A é a área da secção transversal e L é a distância entre os contatos.

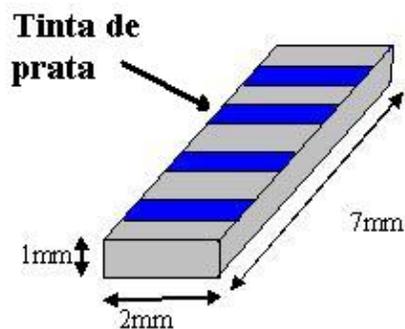


Figura 5.7: Amostra pintada com faixas de tinta de prata.

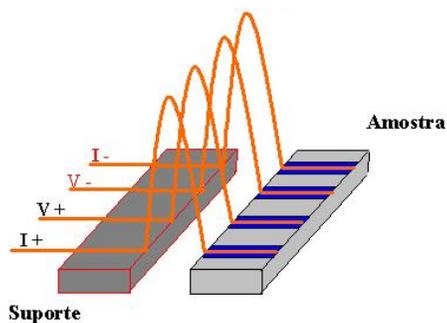


Figura 5.8: Amostras no suporte com os contatos.

A temperatura crítica das amostras foram obtidas através da derivada da medida de resistividade com respeito a temperatura como ilustrado no gráfico abaixo.

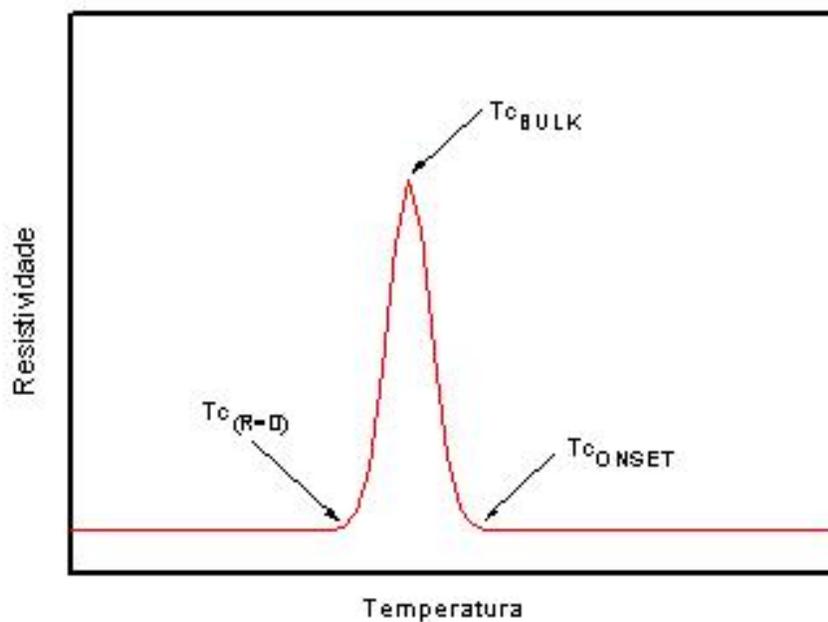


Figura 5.9: Temperaturas críticas extraídas das medidas de resistividade elétrica.

5.2.5 Medidas de magnetização

As medidas de magnetização foram feitas usando um magnetômetro comercial da Quantum Design modelo MPMS-5S com sensor SQUID. As medidas de magnetização ac e dc foram feitas usando a seqüência FC (field cooled - esfriada com campo) e ZFC (zero field cooled- esfriada em campo nulo) com as amostras em forma de pó. As medidas de magnetização dc foram feitas em campos de $H_{dc} = 10 \text{ Oe}$ e as medidas ac em campo de $H_{ac} = 10 \text{ Oe}$ com frequência de 155 Hz .

As temperaturas críticas das medidas de magnetização foram extraídas dos gráficos da derivada da magnetização com respeito a temperatura como mostrado na figura abaixo.

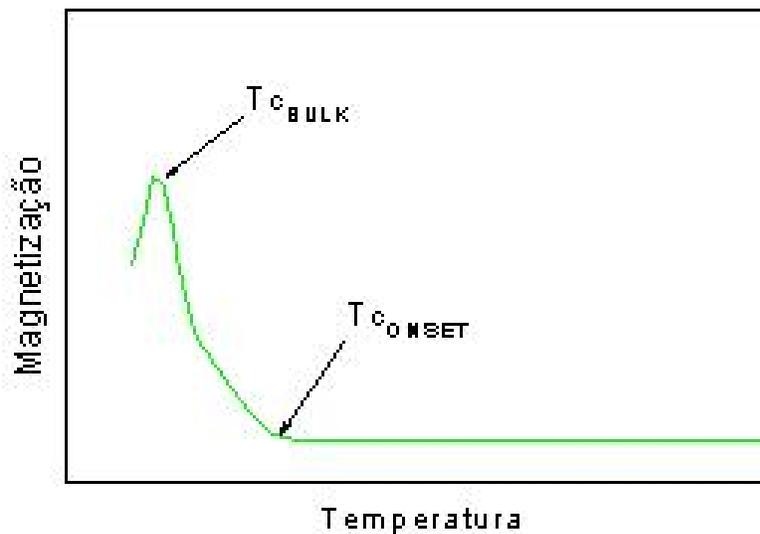


Figura 5.10: Temperaturas críticas extraídas das medidas de magnetização.

5.3 Resultados e discussão

As amostras de CLBCO A puras foram prensadas a $5,5 \text{ ton} / \text{cm}^2$ e passaram por dois tratamentos térmicos de acordo com a tabela (5.4). Estudamos a evolução de sua estrutura com os tratamentos térmicos e verificamos que após o segundo tratamento térmico as amostras apresentaram um deslocamento dos picos do espectro de difração de raios-x provocando uma variação nos parâmetros de rede, como mostrado nas figuras abaixo.

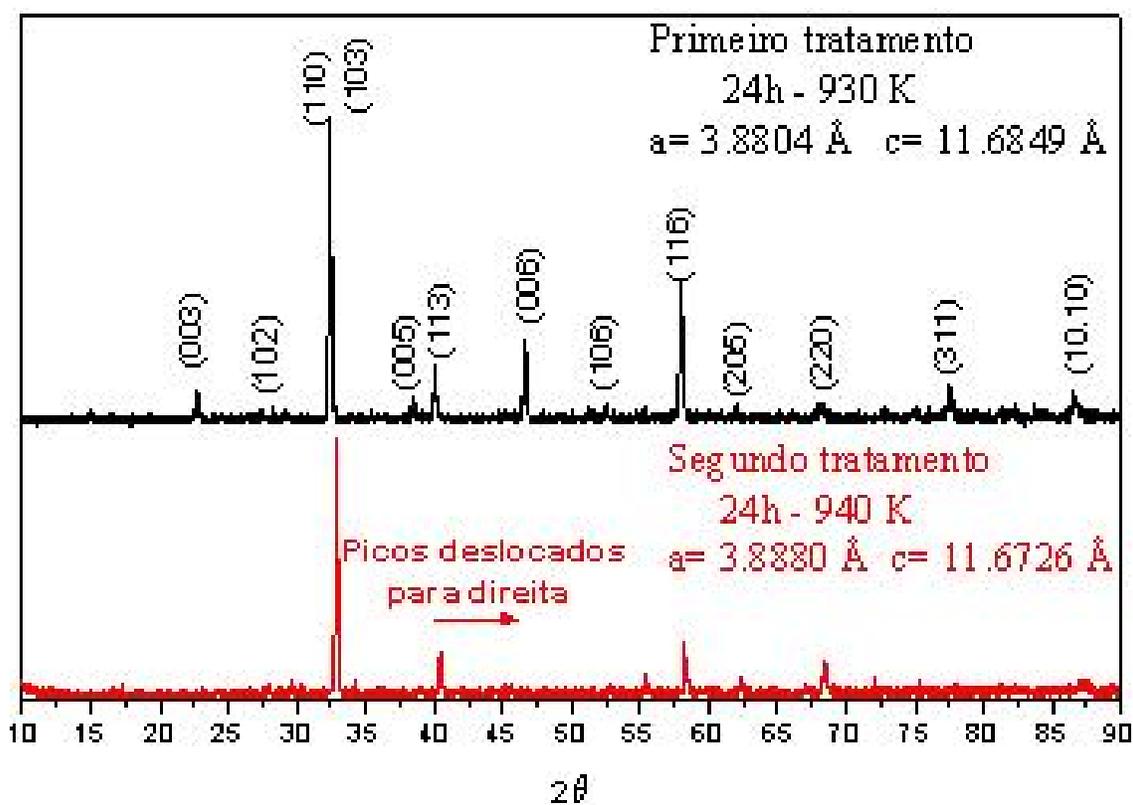


Figura 5.11: Difração de raios-x das amostras de CLBCO A pura.

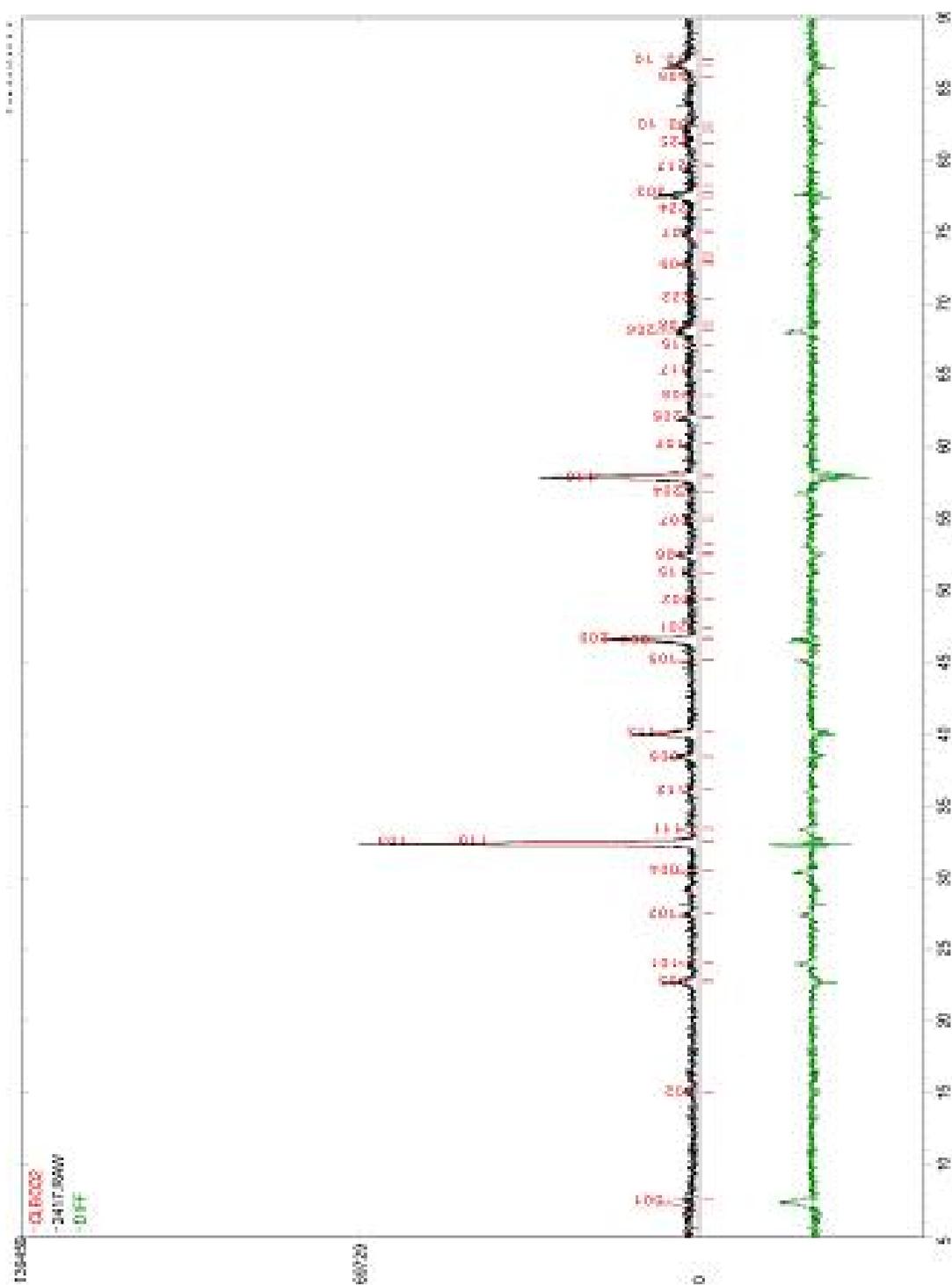


Figura 5.12: Análise Rietveld da amostras de CLBCO A pura primeiro tratamento.

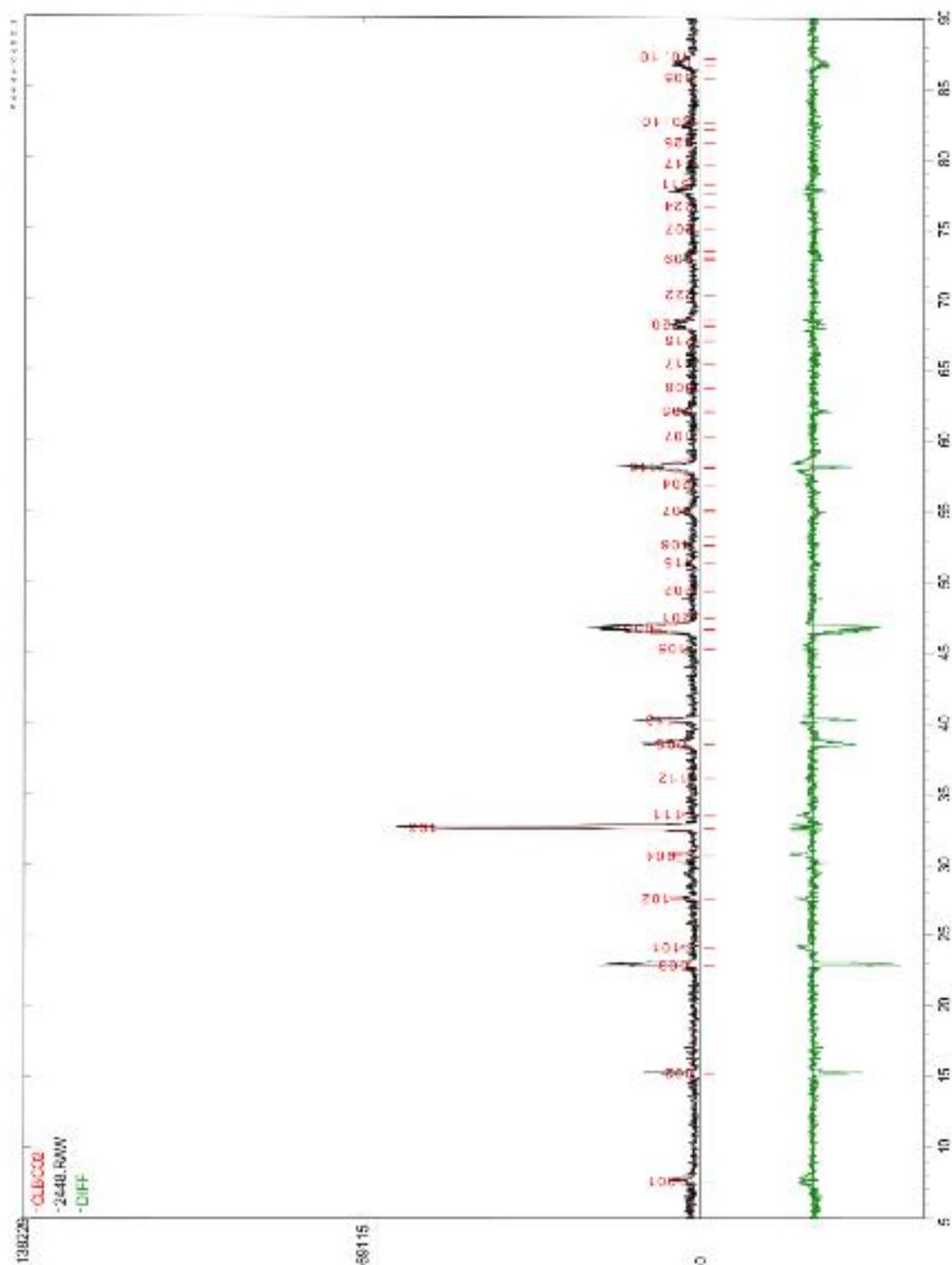


Figura 5.13: Análise Rietveld da amostras de CLBCO A pura segundo tratamento.

Juntamente com esta variação do parâmetro de rede foi verificada uma mudança da temperatura de transição dada pelas medidas de resistividade feitas ainda na forma dc, e subindo continuamente a temperatura sem controlar a taxa de temperatura.

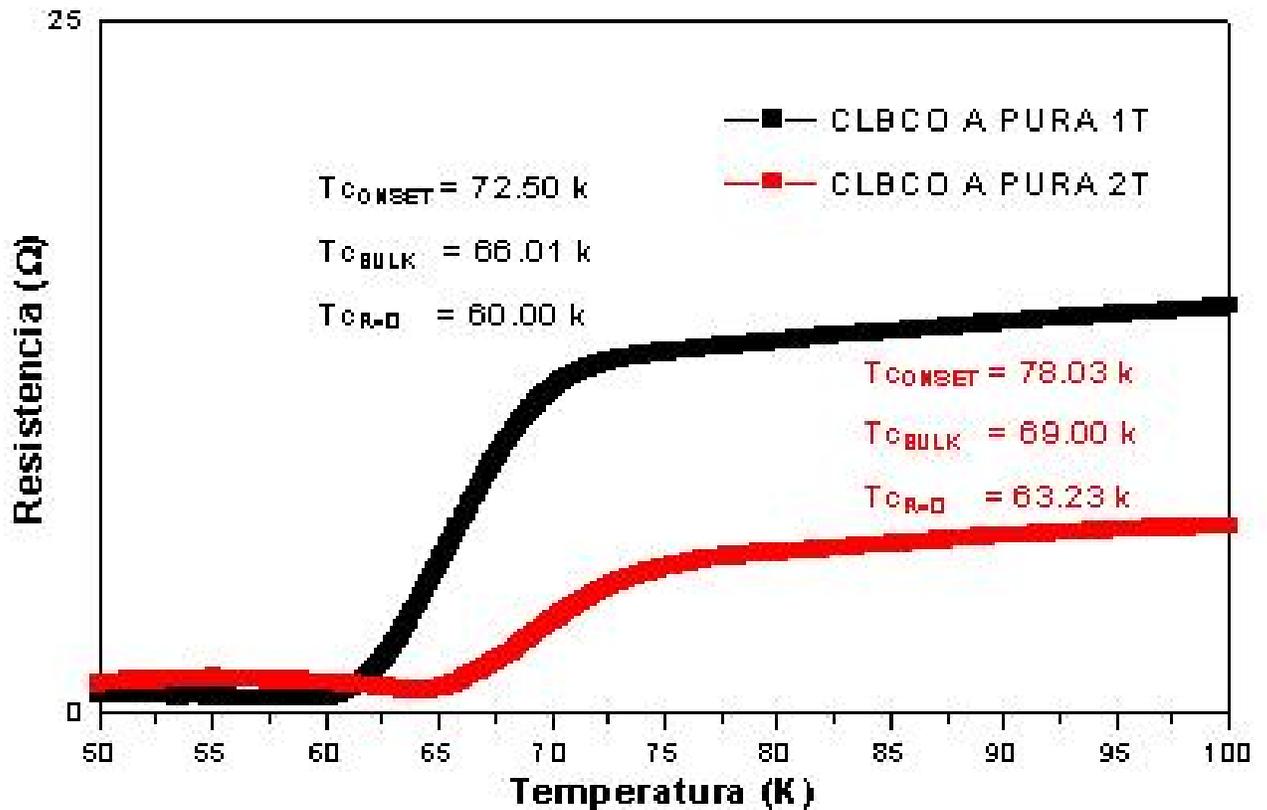


Figura 5.14: Resistência das amostras de CLBCO A pura em função da temperatura.

As medidas de microscopia e EDS mostraram que os grãos possuem tamanhos da ordem de $50 \mu\text{m}$ formando uma estrutura compacta com grãos fortemente conectados, e apresentando pequenos traços de impurezas. Em geral, os grãos possuem um conteúdo de oxigênio maior que 7,0 e o *Ca* entra em pouca quantidade na estrutura ($\approx 50\%$). Especulamos que o aumento da temperatura crítica possa estar relacionado à variação do parâmetro de rede que por sua vez ocorre devido a mudança de oxigenação das amostras, e devido a inclusão do *Ca* na estrutura.

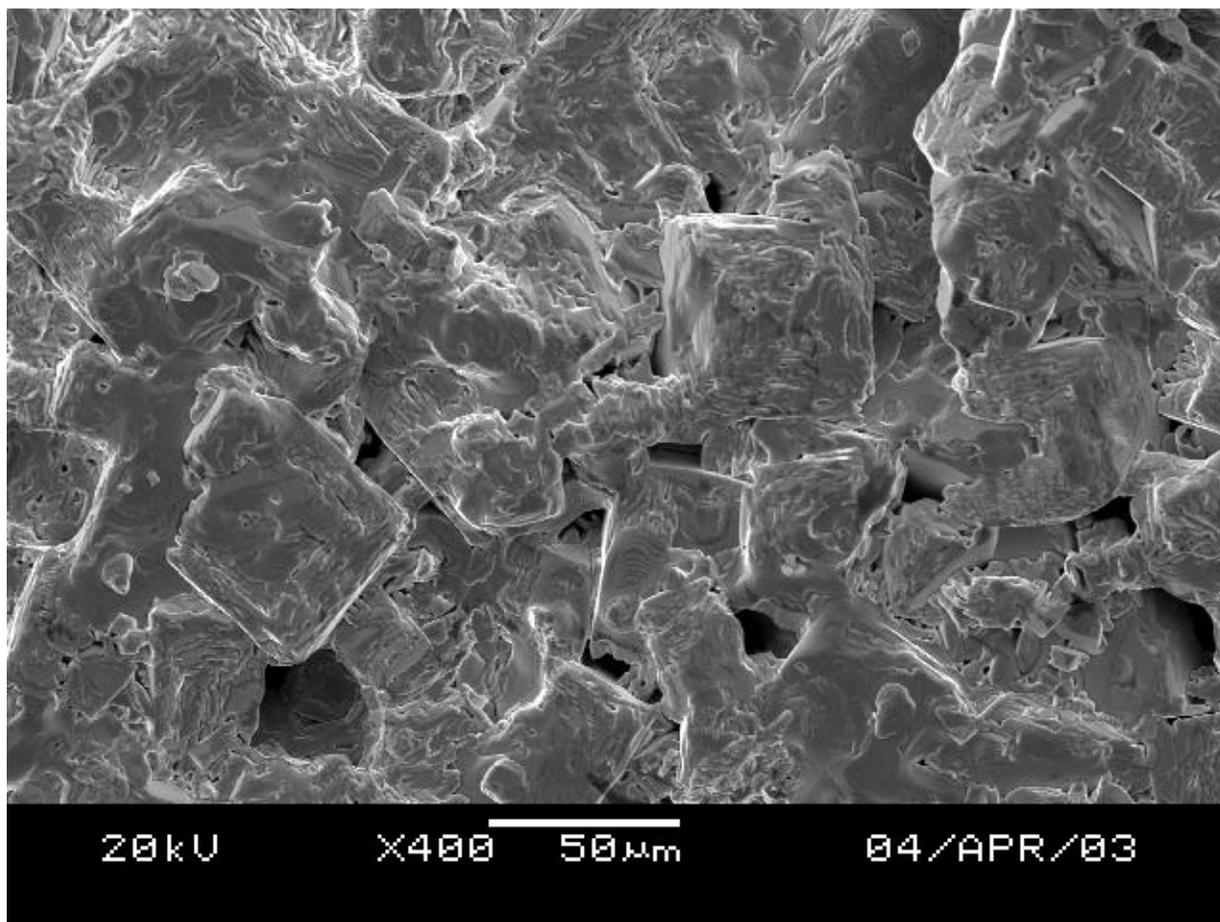


Figura 5.15: Microscopia da amostra de CLBCO A pura.

As amostras de CLBCO A dopadas com NiS foram prensadas a $5,5 \text{ ton/cm}^2$ e passaram pelo tratamento térmico especificado na tabela (5.4). Foi possível verificar a formação de grãos com tamanhos da ordem de $100\mu\text{m}$ para as amostras dopadas com 1% de NiS, porém o EDS mostra que a entrada de NiS ocorre de forma não uniforme em sua estrutura.

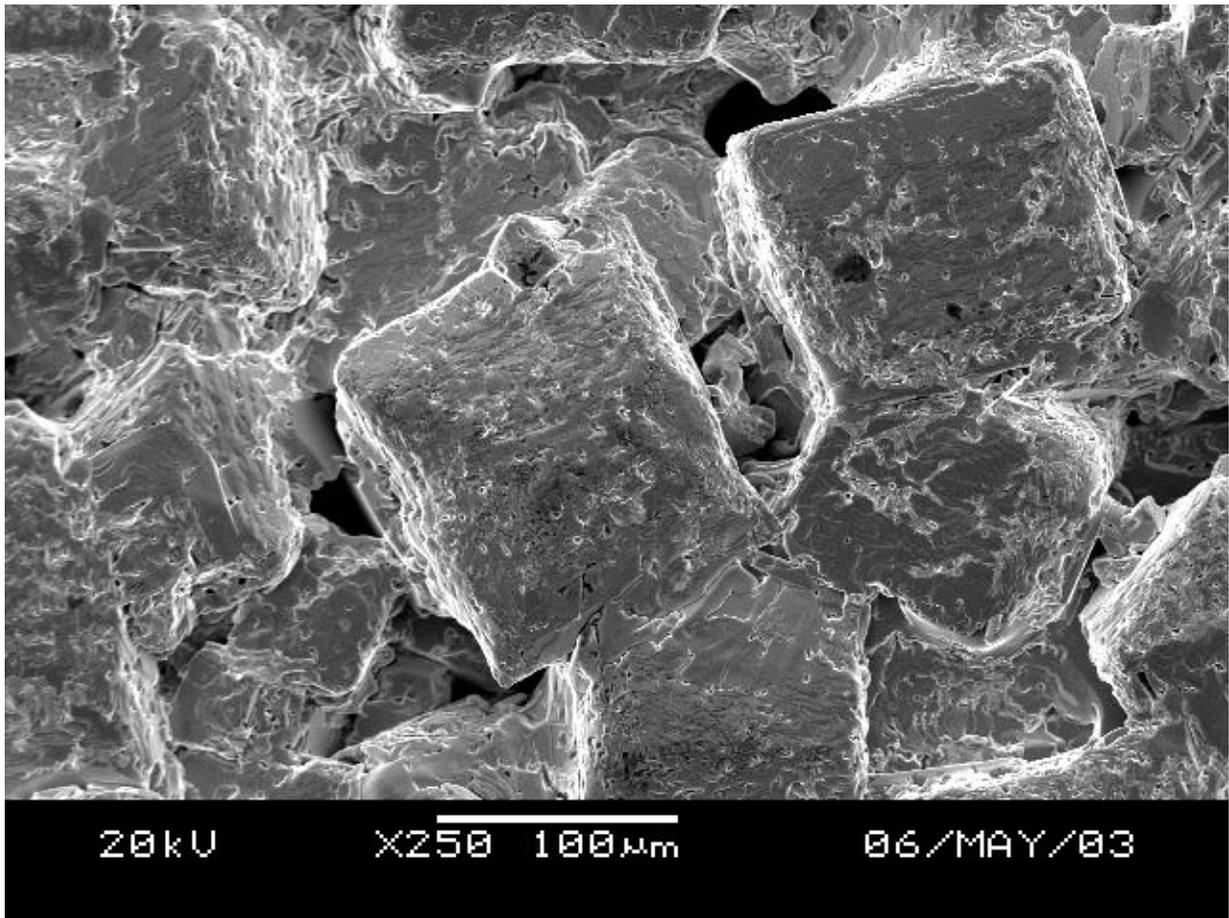


Figura 5.16: Microscopia da amostra de CLBCO A dopadas com 1% NiS.

Foi verificado também que o aumento da concentração de NiS induz a formação de uma estrutura ainda menos uniforme com muitos traços de impurezas visíveis nos espectros de difração de raios-x. As amostras perdem cristalinidade com o aumento da concentração do dopante como pode ser verificado na figura 5.13.

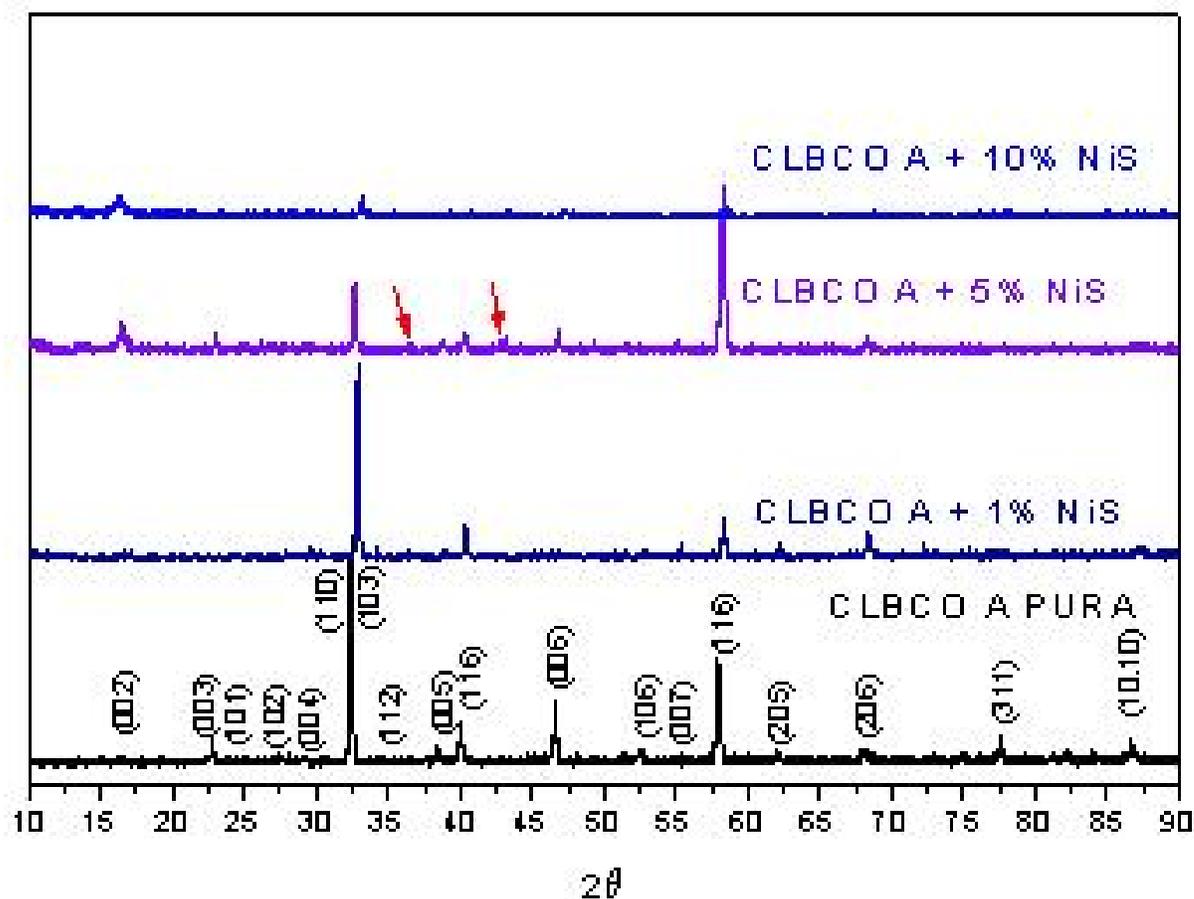


Figura 5.17: DRX das amostras de CLBCO A dopadas com NiS.

As amostras de CLBCO B pura e dopada com NiS e ZnS foram prensadas a 4 ton/cm^2 , As amostras dopadas com NiS passaram por dois tratamentos térmicos enquanto as amostras pura e dopada com ZnS passaram por uma seqüência de quatro tratamentos térmicos, conforme apresentado na tabela (5.4). Esta seqüência de tratamento visava eliminar as impurezas existentes. No entanto, verificou-se que as impurezas não conseguiram ser eliminadas. Ao término desta seqüência de tratamento, as amostras ainda apresentavam impurezas em seu conteúdo, visíveis no espectro de raios-x e nas análises de microscopia e EDS.

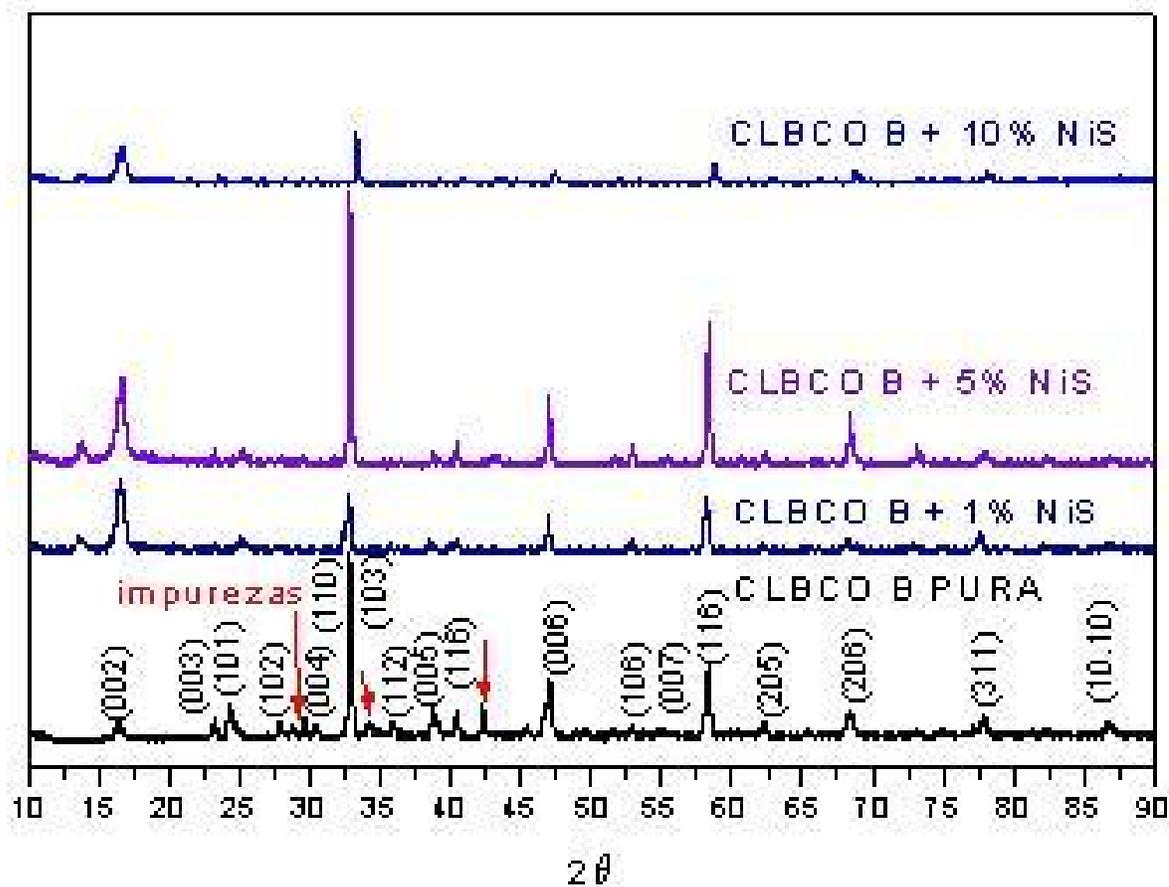


Figura 5.18: DRX das amostras CLBCO B dopado com NiS após o primeiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.

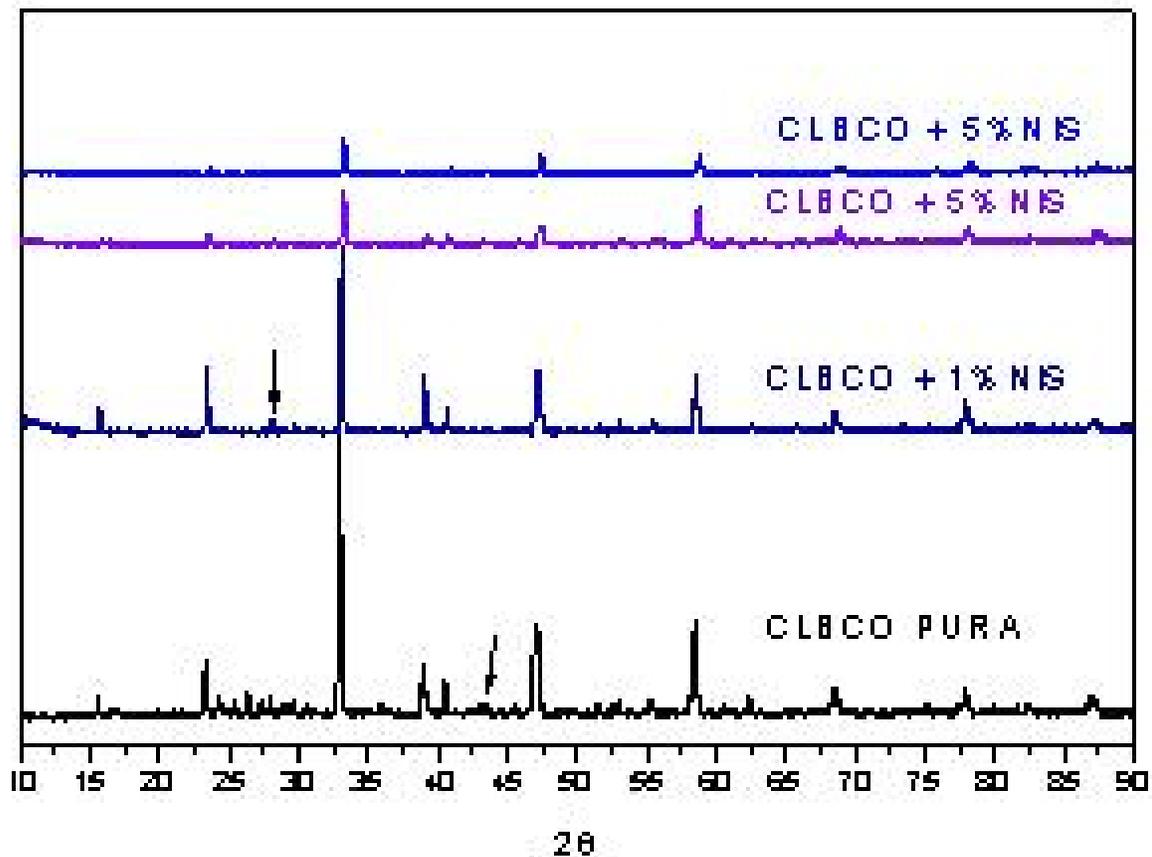


Figura 5.19: DRX das amostras CLBCO B dopado com NiS após o segundo tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.

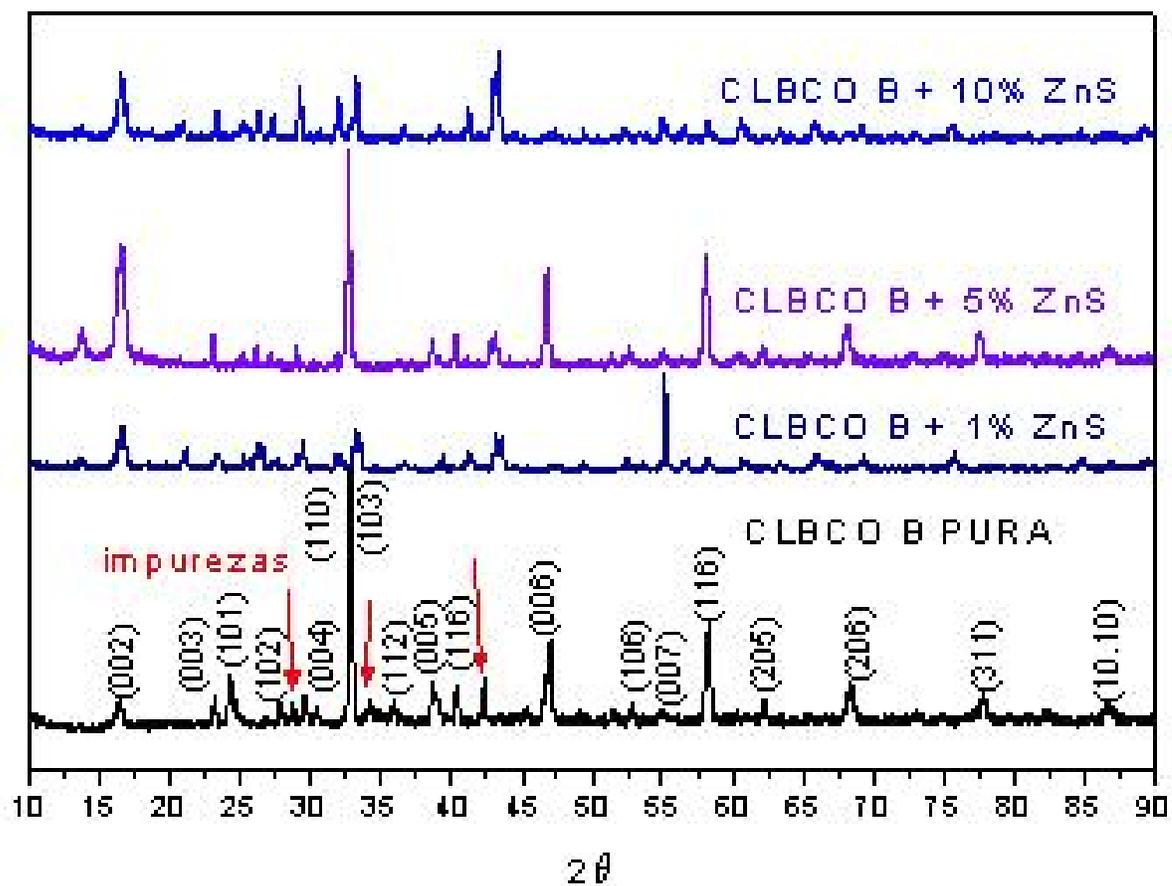


Figura 5.20: DRX das amostras CLBCO B dopado com ZnS após o primeiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.

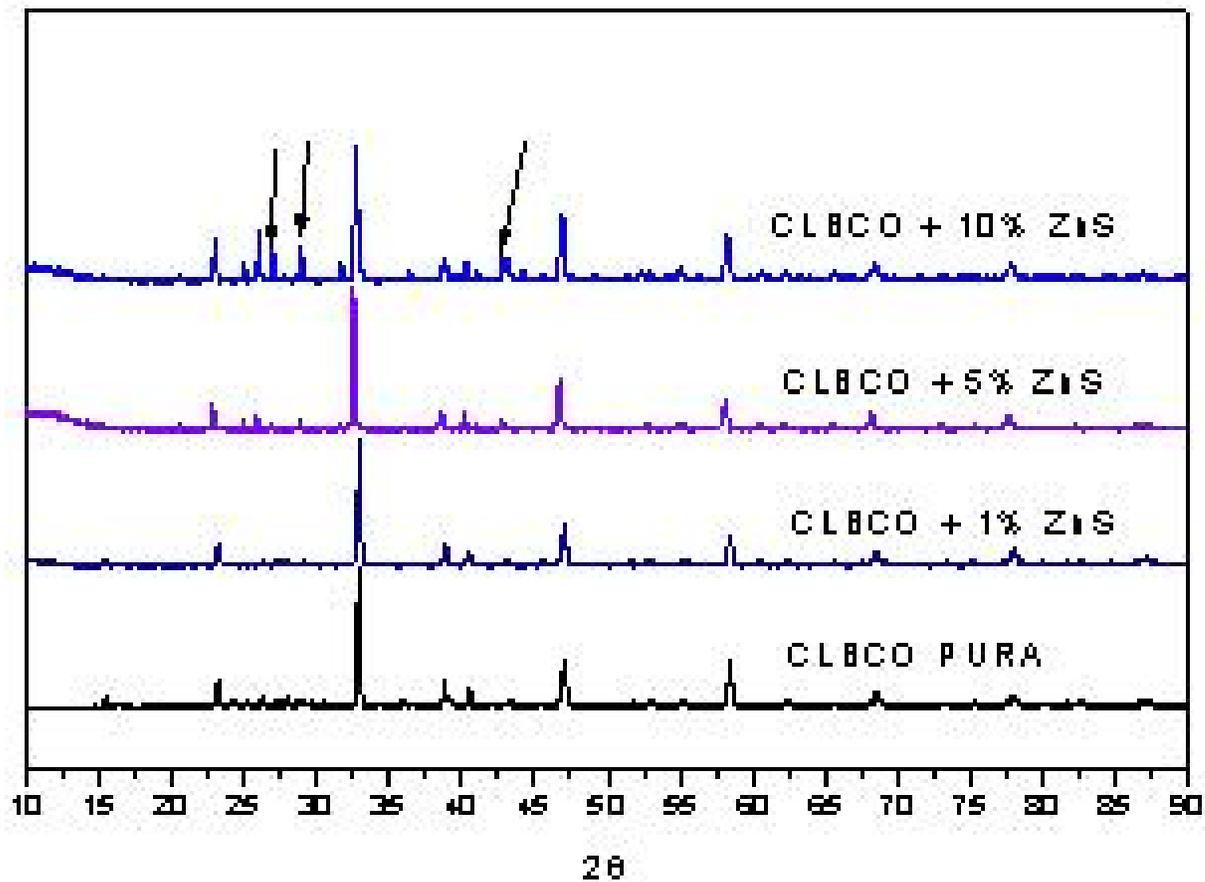


Figura 5.21: DRX das amostras CLBCO B dopado com ZnS após o quarto tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.

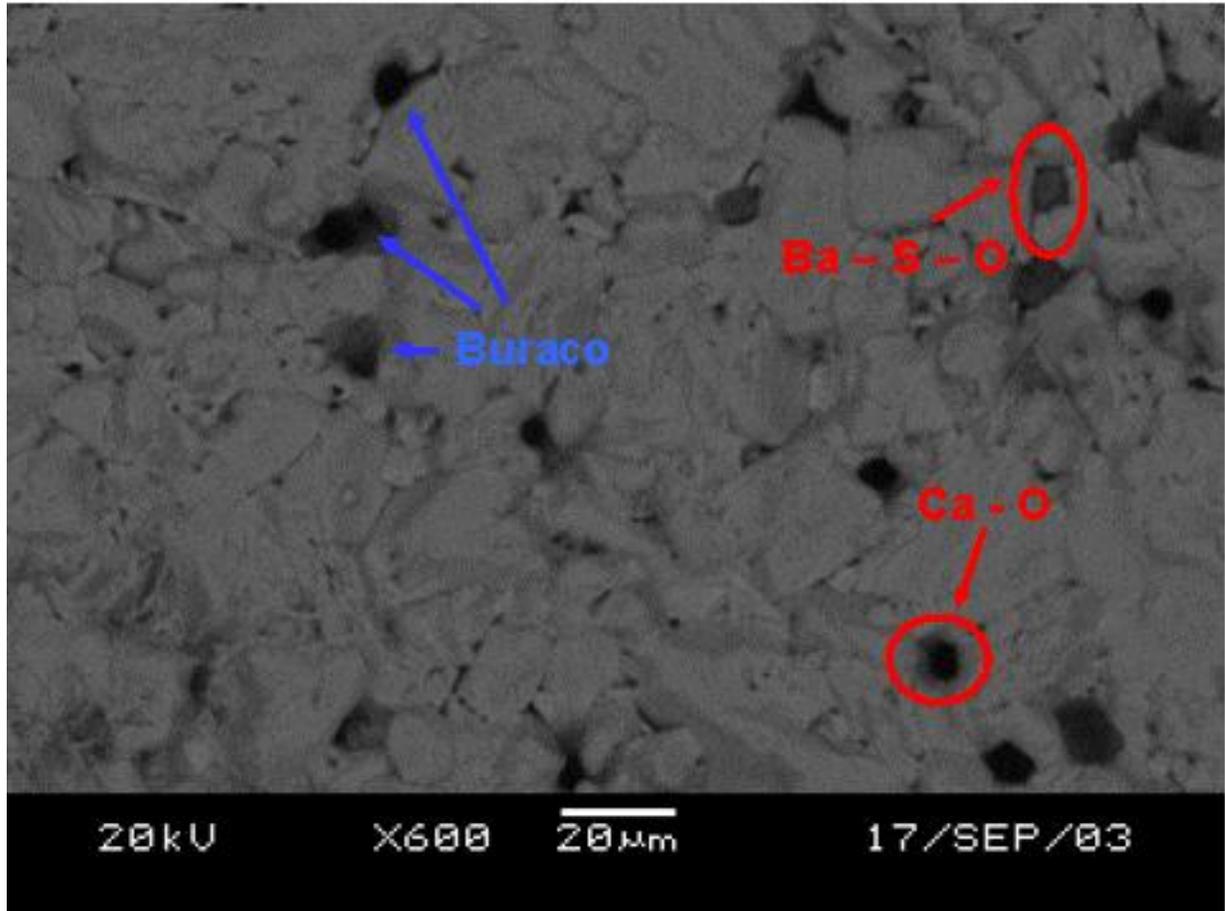


Figura 5.22: MEV da amostra CLBCO B dopado com 1 % NiS após segundo tratamento. As regiões com mesma tonalidade representam nesta figura regiões com mesma estequiometria, a presença de pontos escuros indicam presença de buracos podendo também em alguns casos representar grãos com simetria semi-circular indicando presença de fases espúrias Ca-O, Ba-S-O como indicado na figura.

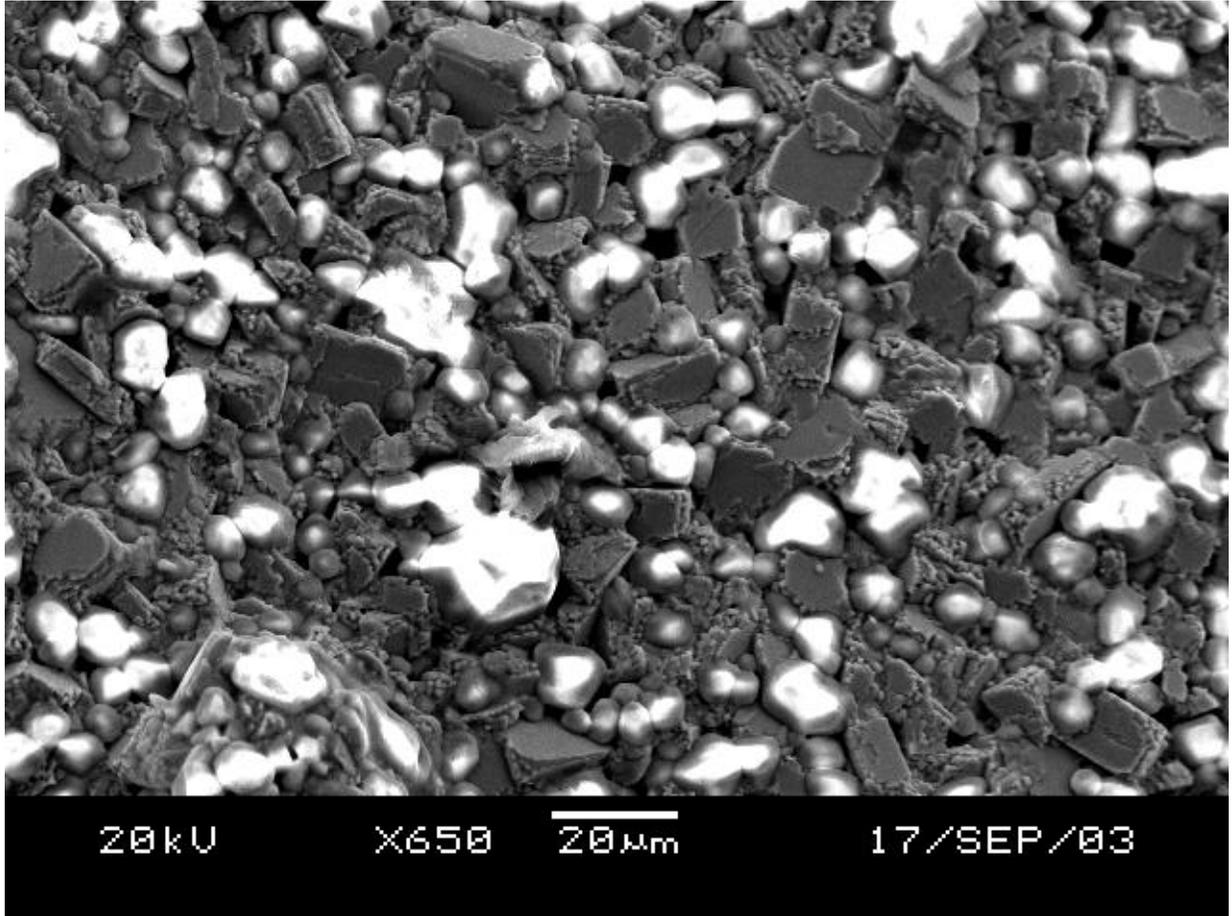


Figura 5.23: MEV da amostra CLBCO B dopado com 10 % ZnS após o quarto tratamento. As regiões mais escuras com forma aproximadamente tetragonal possuem a fase do CLBCO enquanto que as regiões claras com forma semi-circular representam impurezas Ca-O, Ba-S-O.

Estas impurezas tem sido atribuídas à presença de CaO não reagido, $BaSO_4$ e de ligas de $La - Ba - Cu - O$. No final dos tratamentos térmicos, as amostras apresentam grãos da ordem de $100\mu m$ sendo um pouco maiores para as amostras dopadas com ZnS.

As amostras de CLBCO C PURA e dopadas com NiS e ZnS foram prensadas a $2ton/cm^2$ e levadas ao tratamento térmico de acordo com a tabela (5.4). Estas amostras apresentaram uma redução significativa das impurezas para baixas concentrações de dopante. No entanto, ainda são encontradas ilhas de CaO não reagido e de $BaSO_4$ que

aparecem ao incrementar a concentração do dopante. Isto é observado no espectro de difração raios-x mostrado abaixo.

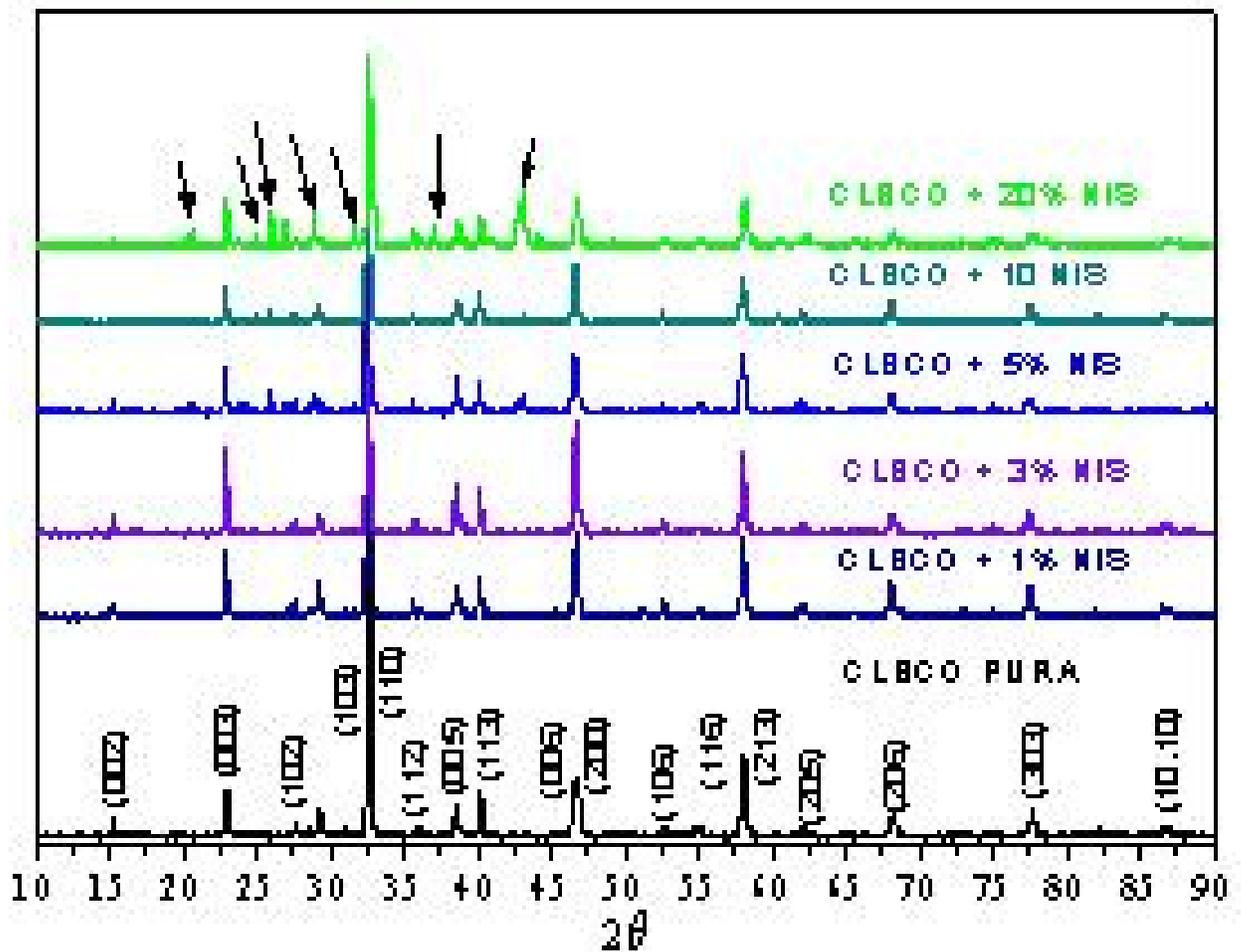


Figura 5.24: DRX das amostras CLBCO C dopado com NiS após o primeiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.

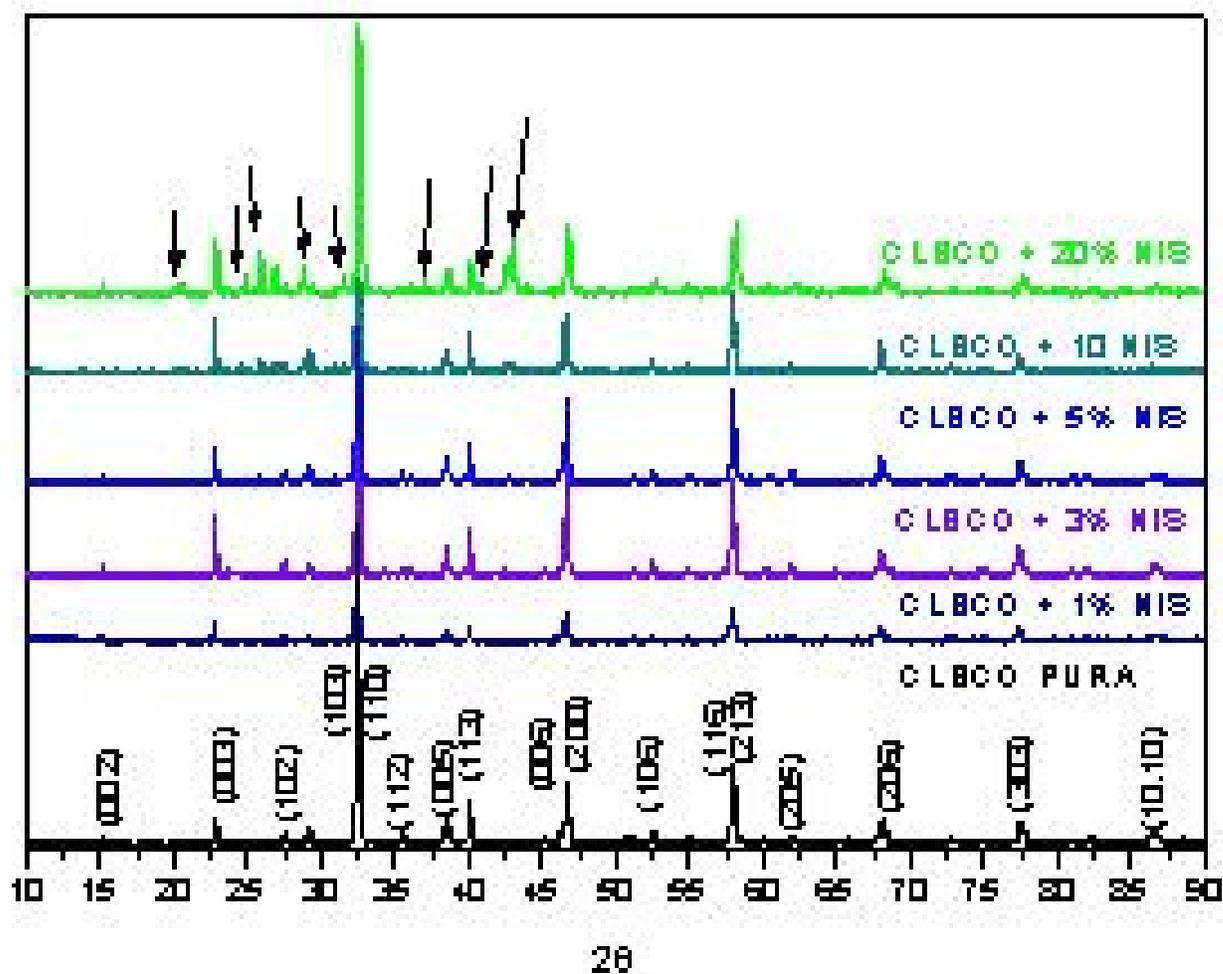


Figura 5.25: DRX das amostras CLBCO C dopado com NiS após o terceiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.

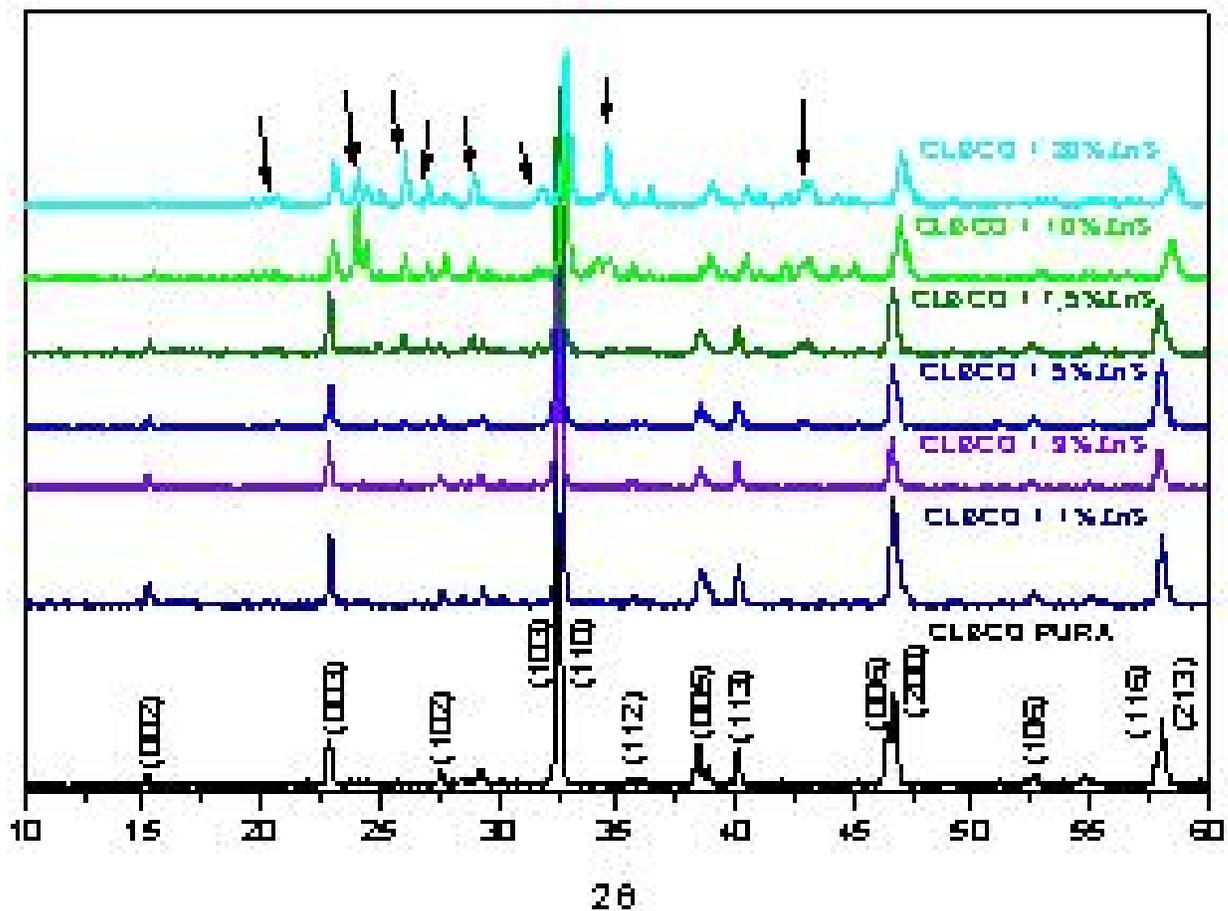


Figura 5.26: DRX das amostras CLBCO C dopado com ZnS após o primeiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.

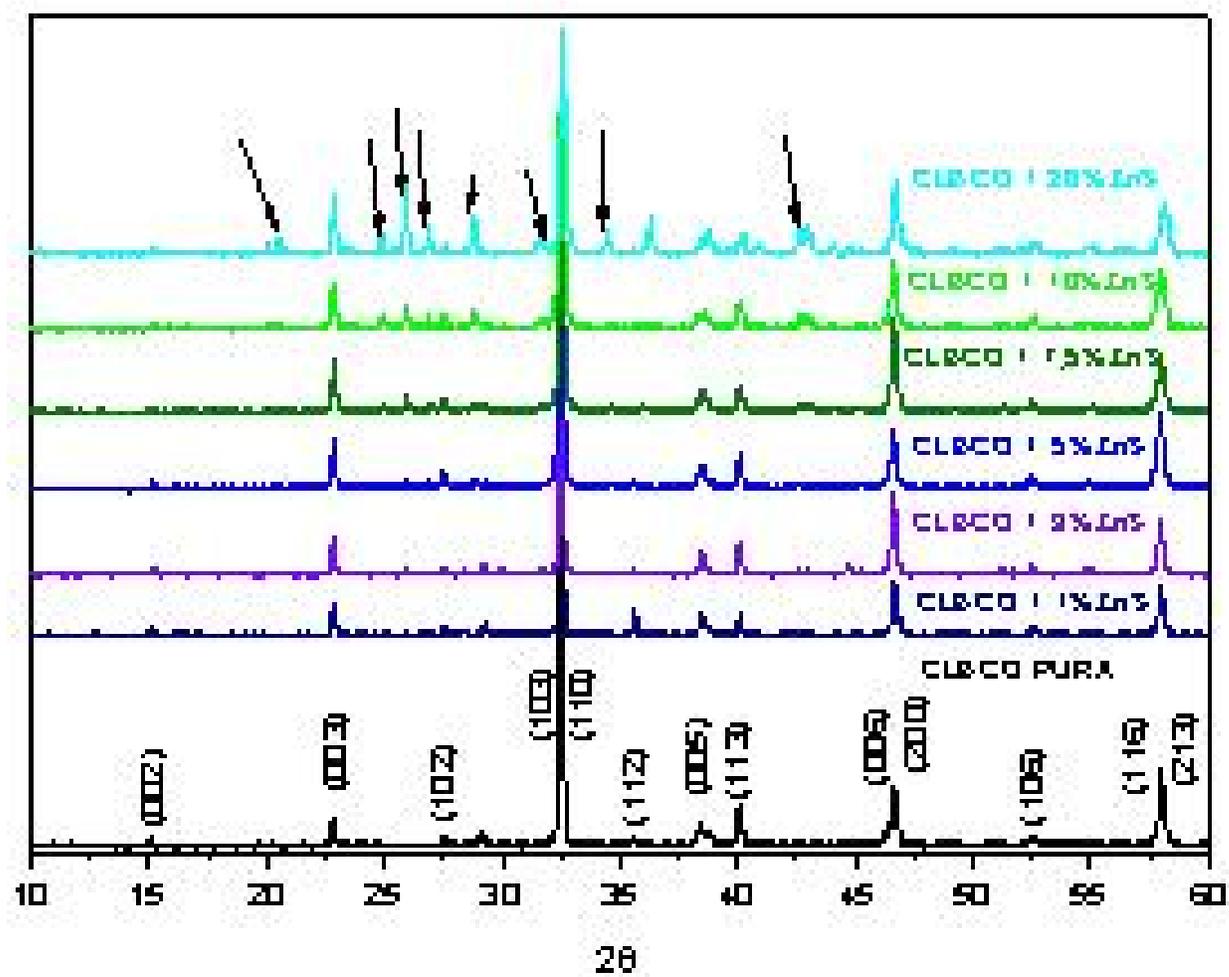


Figura 5.27: DRX das amostras CLBCO C dopado com ZnS após o terceiro tratamento. As setas indicam presença de picos devido a fase espúrias.

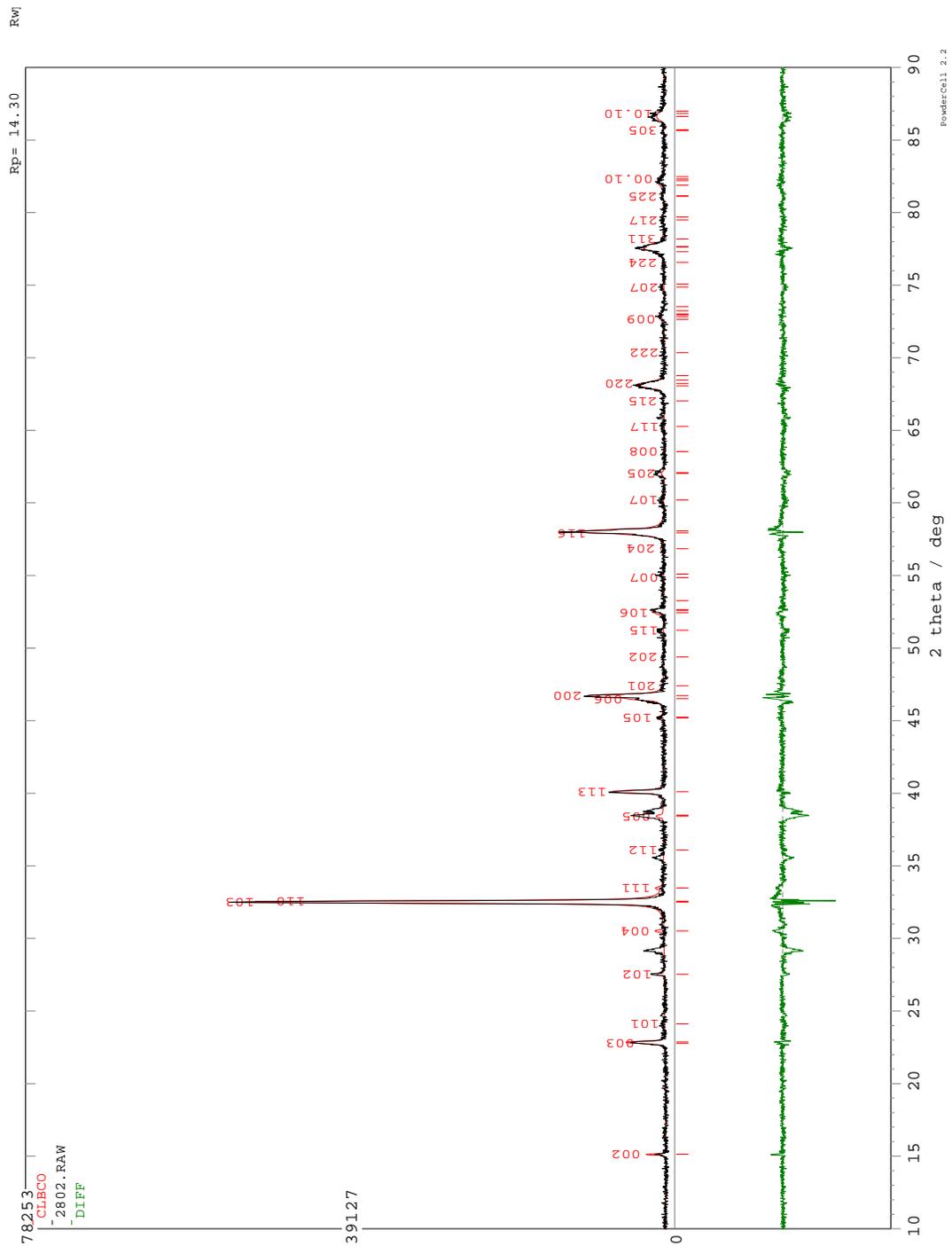


Figura 5.28: Análise Rietveld da amostras de CLBCO C pura terceiro tratamento.

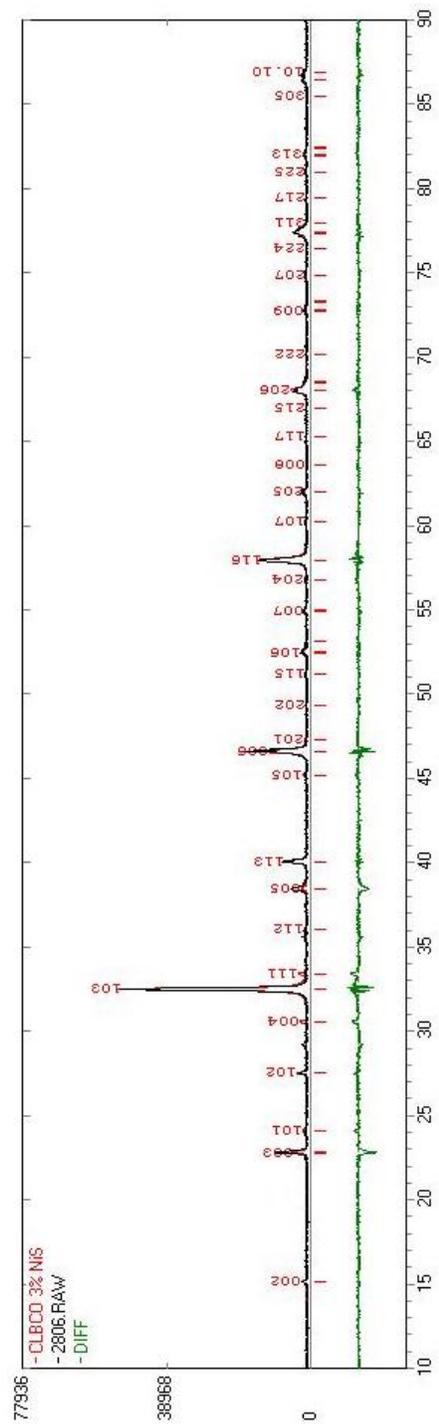


Figura 5.30: Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 3% NiS terceiro tratamento.

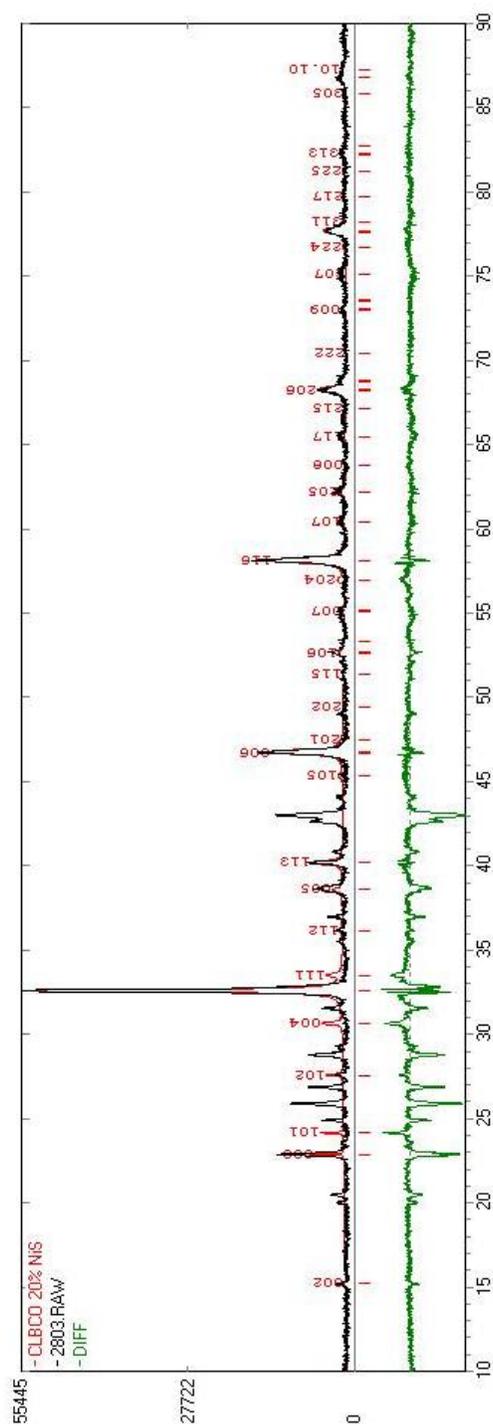


Figura 5.31: Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 20% NiS terceiro tratamento.

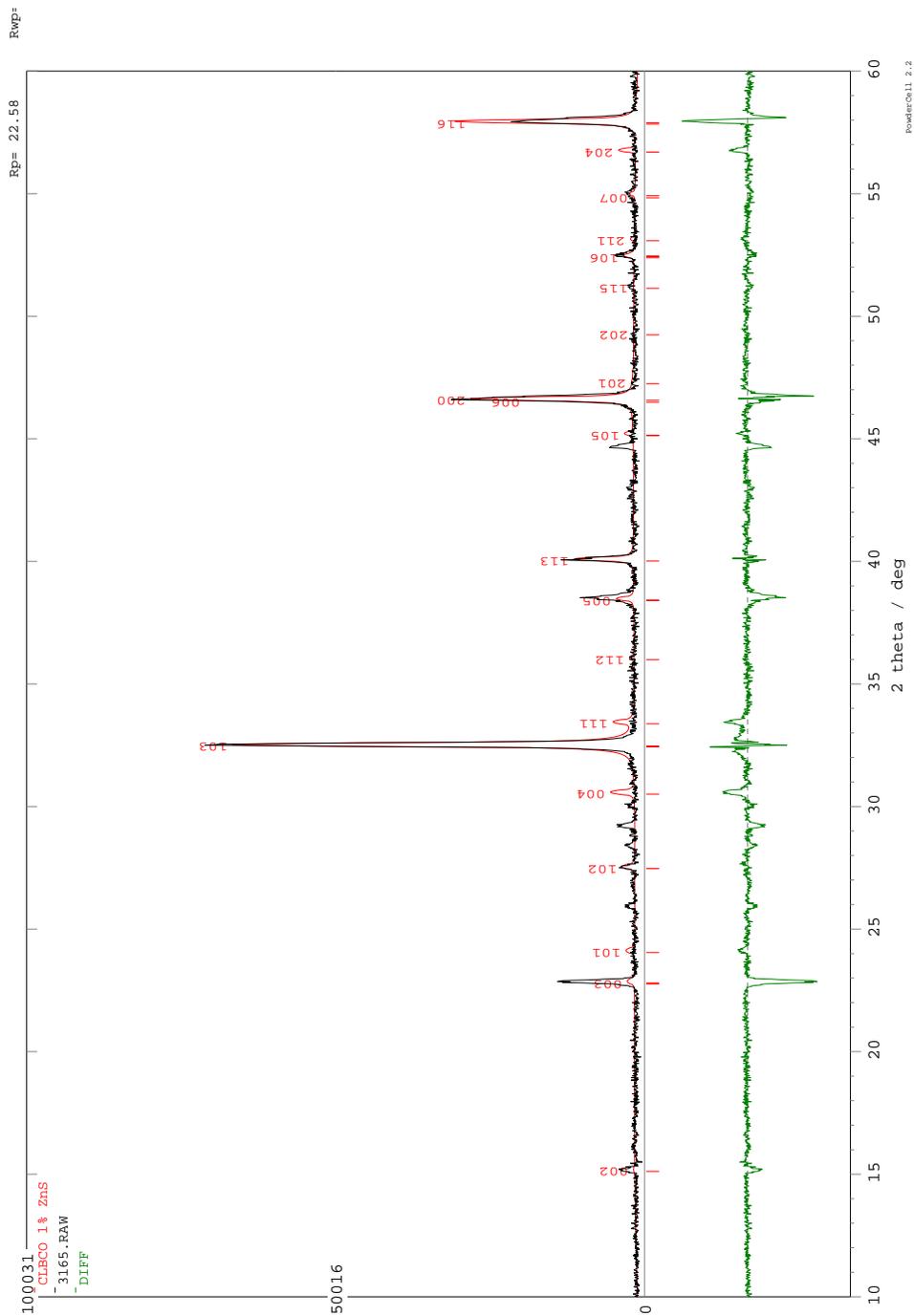


Figura 5.32: Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 1% ZnS terceiro tratamento.

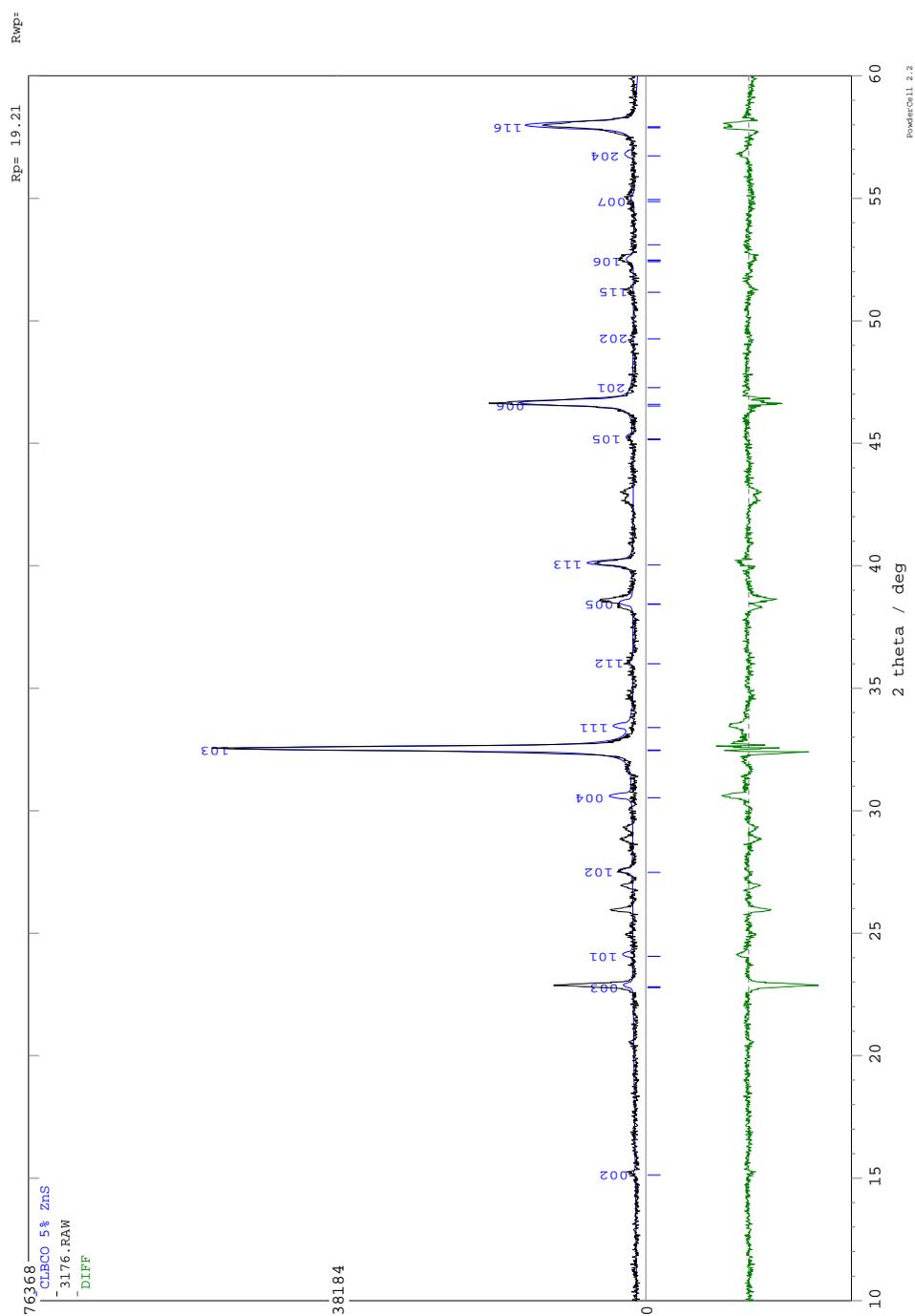


Figura 5.33: Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 5% ZnS terceiro tratamento.

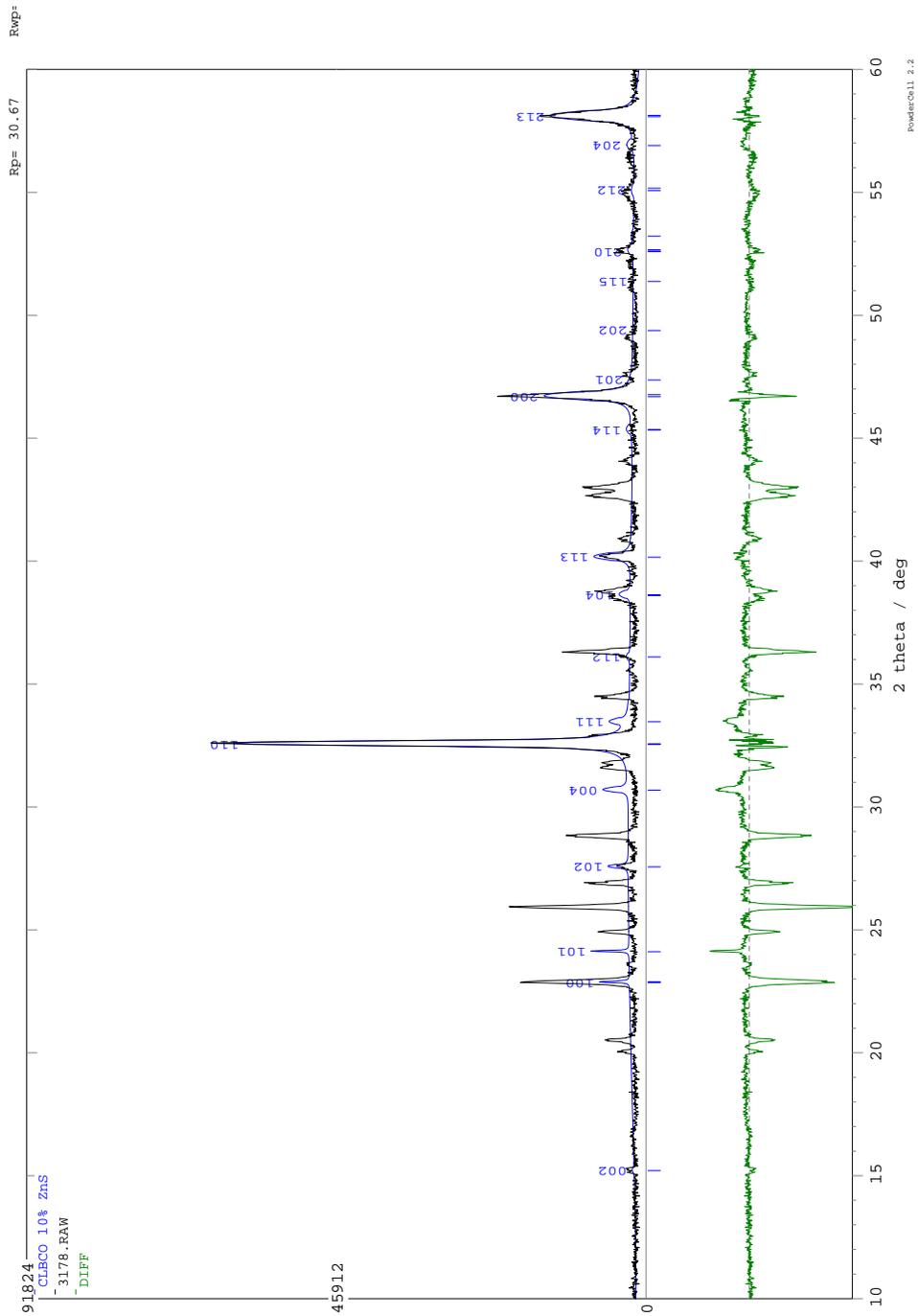


Figura 5.34: Análise Rietveld da amostras de CLBCO C 10% ZnS terceiro tratamento.

A análise Reitveld das amostras de CLBCO C dopadas com NiS e ZnS são resumidas nos gráficos a seguir,

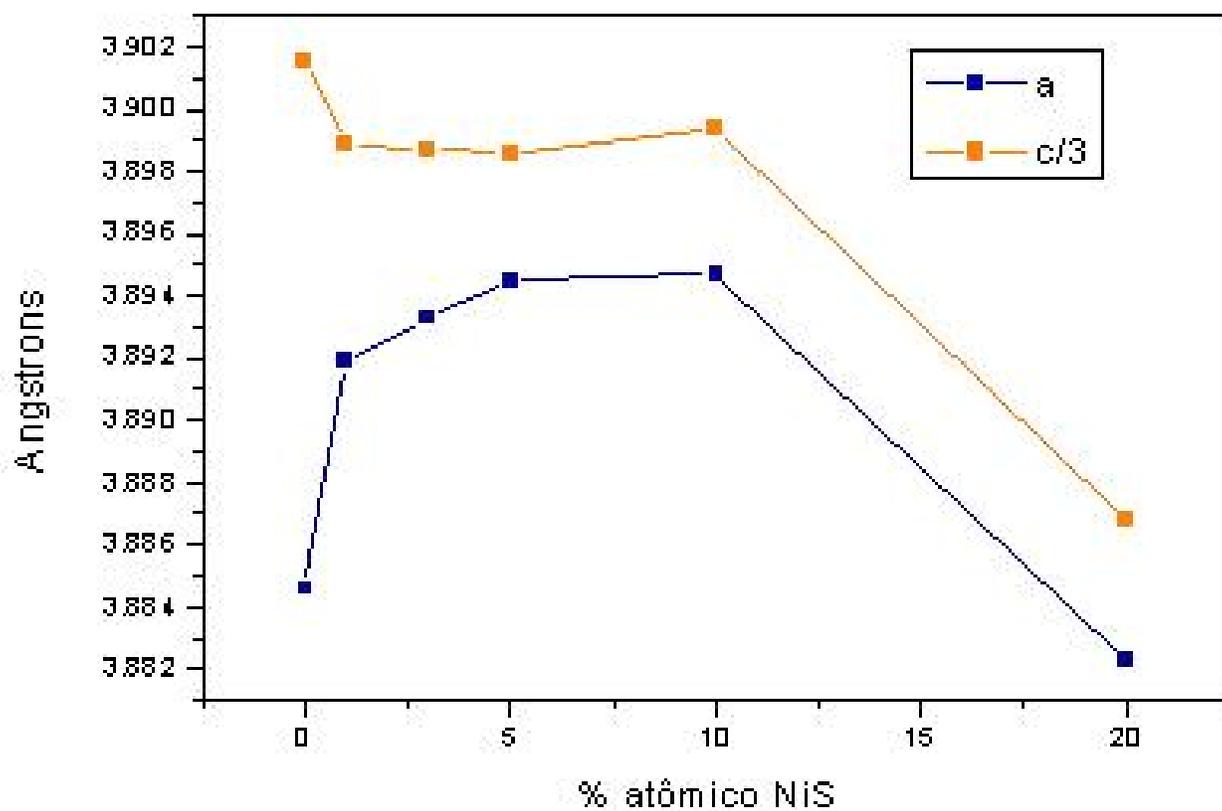


Figura 5.35: Parâmetros de rede das amostras de CLBCO C dopadas com NiS.

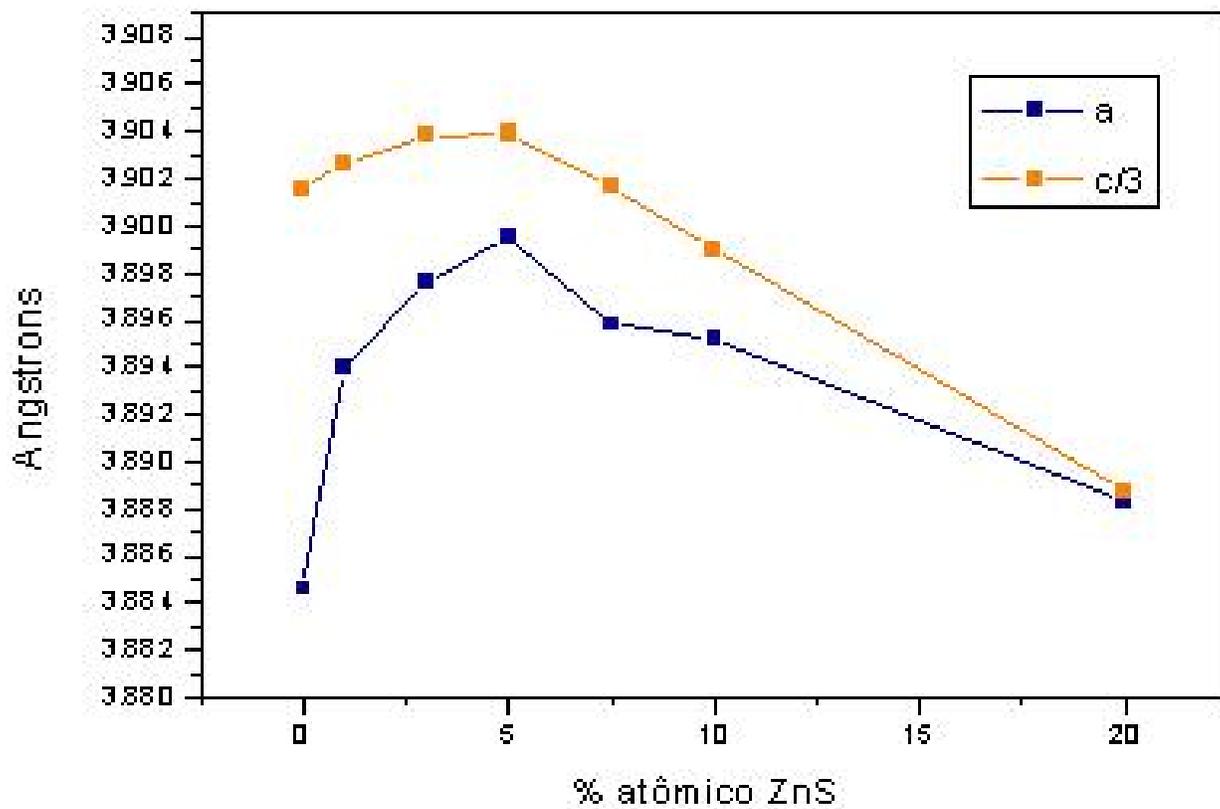


Figura 5.36: Parâmetros de rede das amostras de CLBCO C dopadas com ZnS.

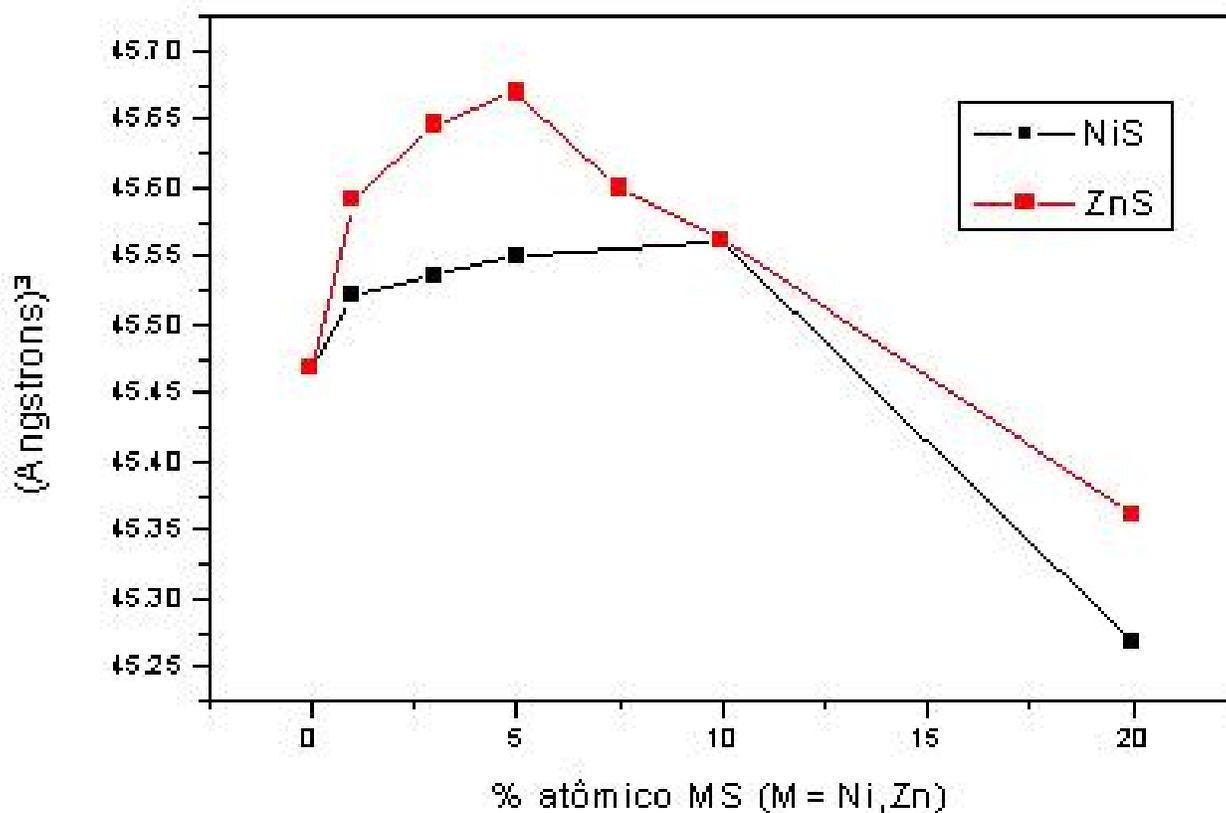


Figura 5.37: Volume da célula unitária das amostras de CLBCO C dopadas com NiS e ZnS

Os parâmetros de rede dessas amostras concordam com resultados anteriores obtidos por (37) (52).

Os resultados do espectro de XRD e da análise Rietveld permitem verificar que o limite de solubilidade do NiS e do ZnS é de aproximadamente 5%. A partir deste valor, a estrutura satura e faz com que o NiS e o ZnS precipite fora dos grãos formando ligas com o Ba e o Cu.

As medidas de microscopia e EDS permitem verificar que a estrutura fica mais compacta e com grãos menores após a seqüência de tratamentos térmicos. No primeiro tratamento térmico, as amostras dopadas com ZnS mostram ter tamanho de grãos da ordem de 100 μm . Após completada a seqüência de tratamento térmico, as amostras apresentam grãos da ordem de 40 μm com uma estrutura mais compacta e com o tamanho

dos grãos sendo reduzidos devido ao aumento da concentração de dopante. Também são identificadas várias ilhas com impurezas, como mostrado nas figuras a seguir,

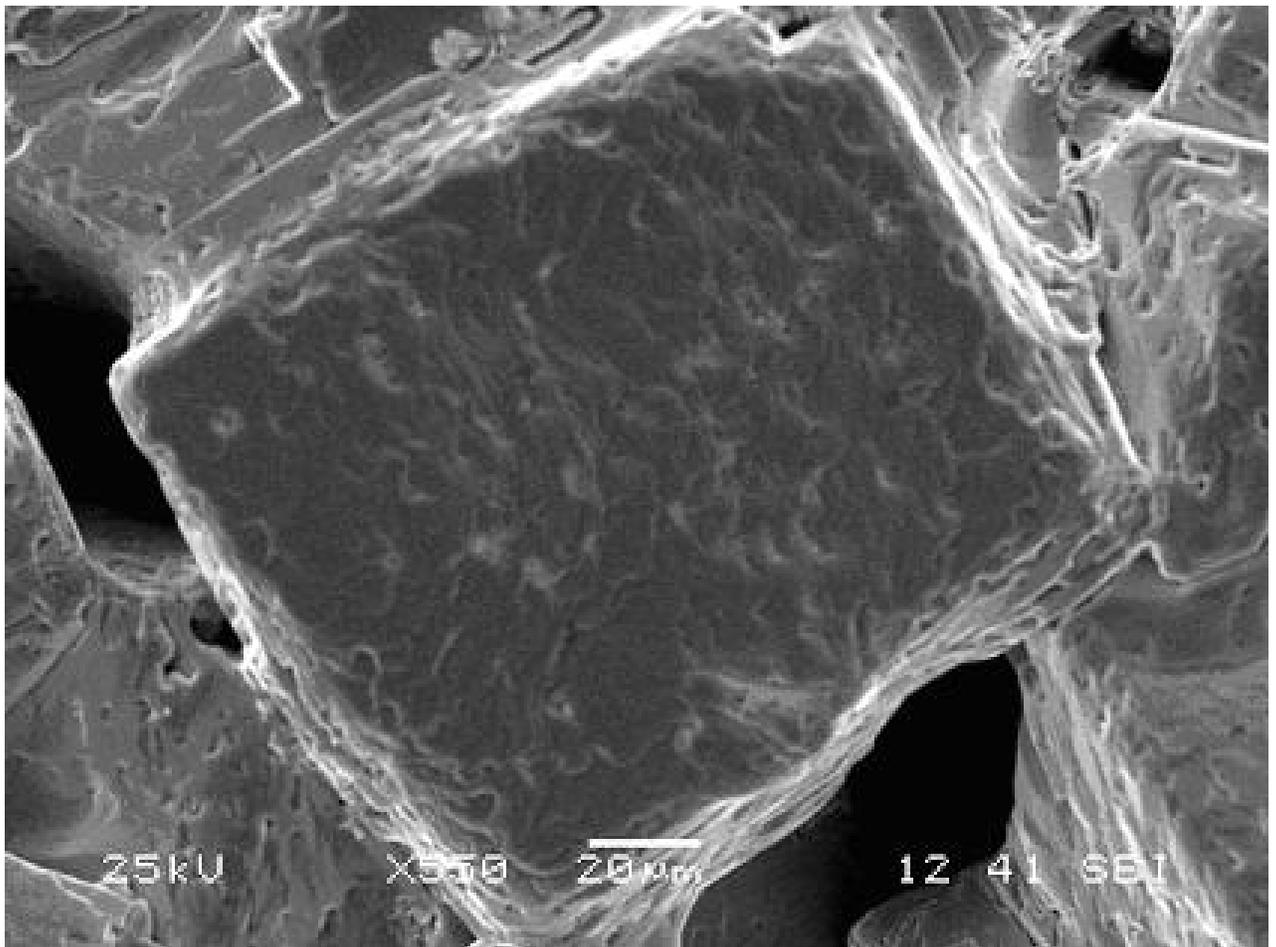


Figura 5.38: MEV da amostra CLBCO C Pura. A figura mostra a formação de grãos com tamanhos da ordem de 100 μm .

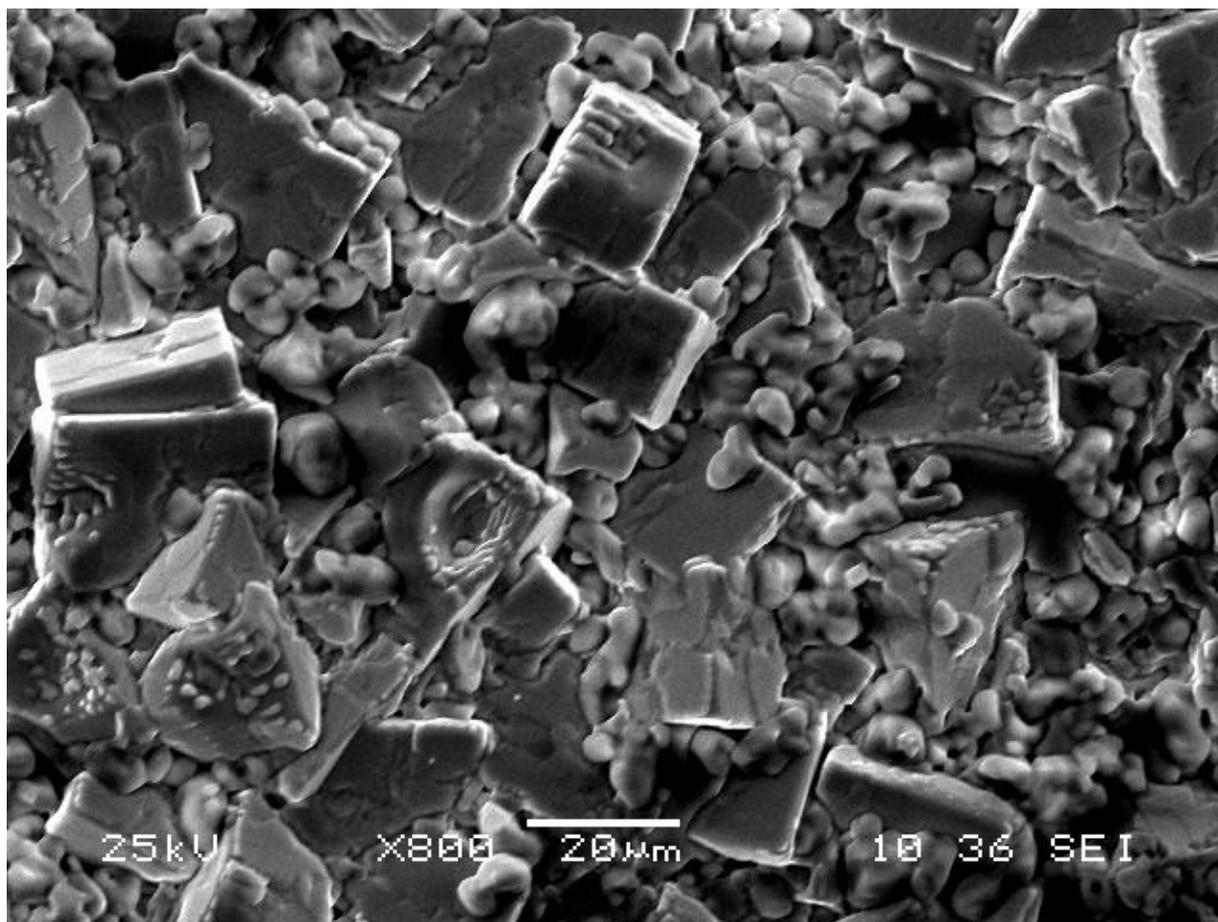


Figura 5.39: MEV da amostra CLBCO C dopado com 20% de ZnS. Os grãos com forma retangular indicam a formação do composto CLBCO dopado com NiS enquanto os grãos com simetria não definida representam formação de fase espúrias contendo ligas de Ca-O e Ba-S-O.

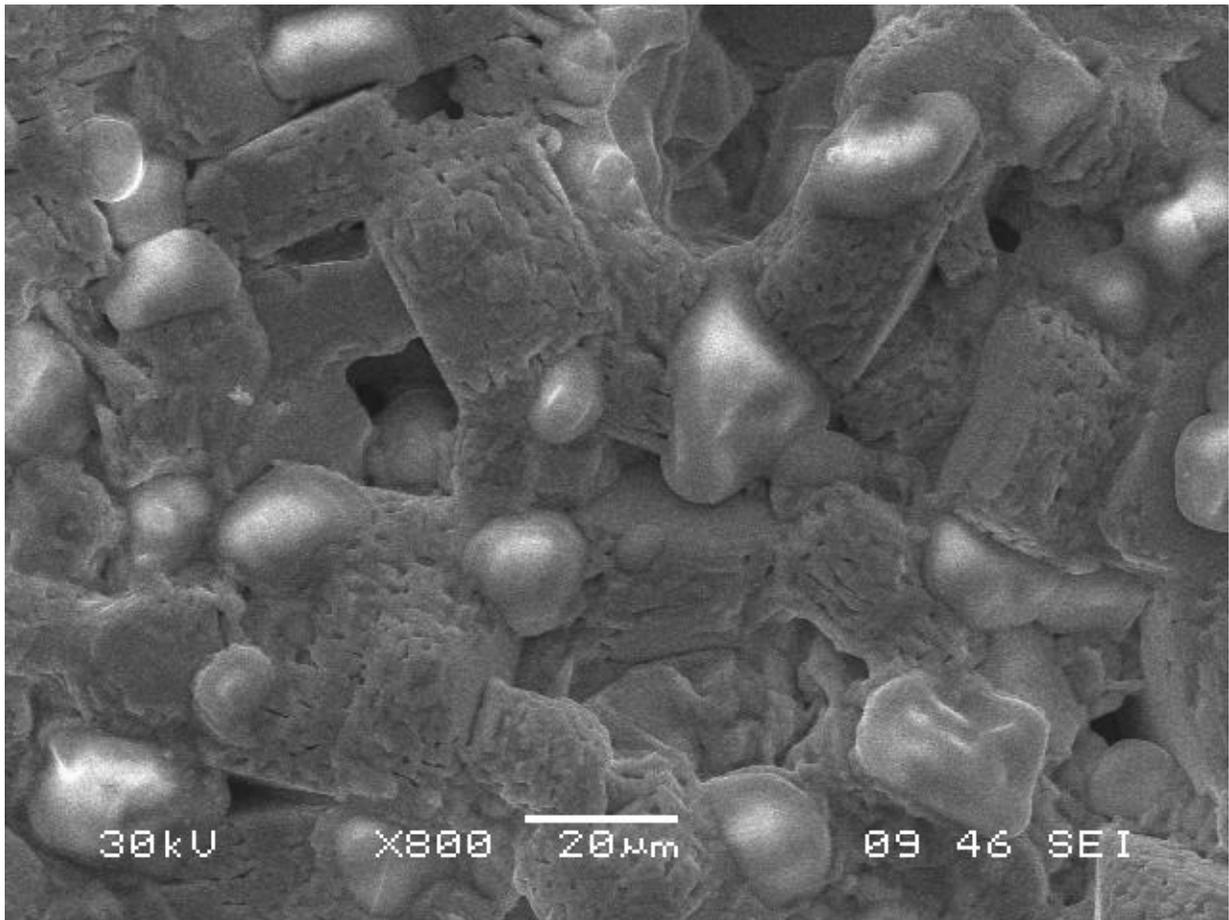


Figura 5.40: MEV da amostra CLBCO C dopado com 5% de ZnS. Os grãos com forma retangular indicam a formação do composto CLBCO dopado com NiS enquanto os grãos com simetria não definida representam formação de fase espúrias contendo ligas de Ca-O e Ba-S-O.

A análise dos dados do EDS permitiram dar uma estimativa da concentração obtida para os elementos na estrutura. Mostramos abaixo na fig. 5.59 uma comparação entre a estequiometria obtida experimentalmente e a estequiometria teórica.

	Estequiometria teórica	Estequiometria obtida
CLBCO PURA	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_3\text{O}_7$	$\text{Ca}_{0.28}\text{La}_{0.89}\text{Ba}_{1.52}\text{Cu}_{2.95}\text{O}_{6.54}$
CLBCO + 1% NiS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{6.97}\text{S}_{0.03}$	$\text{Ca}_{0.31}\text{La}_{0.71}\text{Ba}_{1.61}\text{Cu}_{2.95}\text{Ni}_{0.08}\text{O}_{6.80}\text{S}_{0.06}$
CLBCO + 3% NiS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.91}\text{Ni}_{0.09}\text{O}_{6.91}\text{S}_{0.09}$	$\text{Ca}_{0.32}\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{1.62}\text{Cu}_{3.02}\text{Ni}_{0.04}\text{O}_{6.03}\text{S}_{0.03}$
CLBCO + 5% NiS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{6.85}\text{S}_{0.15}$	$\text{Ca}_{0.35}\text{La}_{0.94}\text{Ba}_{1.57}\text{Cu}_{2.85}\text{Ni}_{0.18}\text{O}_{7.38}\text{S}_{0.03}$
CLBCO + 10% NiS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.70}\text{Ni}_{0.30}\text{O}_{6.70}\text{S}_{0.30}$	$\text{Ca}_{0.29}\text{La}_{1.15}\text{Ba}_{2.17}\text{Cu}_{0.58}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_{9.62}\text{S}_{0.13}$
CLBCO + 1% ZnS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{6.97}\text{S}_{0.03}$	$\text{Ca}_{0.28}\text{La}_{0.79}\text{Ba}_{1.42}\text{Cu}_{2.81}\text{Zn}_{0.29}\text{O}_{9.50}\text{S}_{0.30}$
CLBCO + 3% ZnS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.91}\text{Zn}_{0.09}\text{O}_{6.91}\text{S}_{0.09}$	$\text{Ca}_{0.30}\text{La}_{0.80}\text{Ba}_{1.44}\text{Cu}_{2.70}\text{Zn}_{0.34}\text{O}_{9.01}\text{S}_{0.13}$
CLBCO + 5% ZnS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{6.85}\text{S}_{0.15}$	$\text{Ca}_{0.31}\text{La}_{0.82}\text{Ba}_{1.37}\text{Cu}_{2.71}\text{Zn}_{0.41}\text{O}_{9.00}\text{S}_{0.10}$
CLBCO + 7,5% ZnS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.785}\text{Zn}_{0.215}\text{O}_{6.785}\text{S}_{0.215}$	$\text{Ca}_{0.32}\text{La}_{0.86}\text{Ba}_{1.37}\text{Cu}_{2.61}\text{Zn}_{0.10}\text{O}_{10.20}\text{S}_{0.05}$
CLBCO + 10% ZnS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.70}\text{Zn}_{0.30}\text{O}_{6.70}\text{S}_{0.30}$	$\text{Ca}_{0.32}\text{La}_{0.87}\text{Ba}_{1.27}\text{Cu}_{2.56}\text{Zn}_{0.09}\text{O}_{10.89}\text{S}_{0.11}$
CLBCO + 20% ZnS	$\text{Ca}_0.5\text{LaBa}_{1.5}\text{Cu}_{2.40}\text{Zn}_{0.60}\text{O}_{6.40}\text{S}_{0.60}$	$\text{Ca}_{0.32}\text{La}_{1.06}\text{Ba}_{1.16}\text{Cu}_{2.73}\text{Zn}_{0.13}\text{O}_{6.38}\text{S}_{0.11}$

Figura 5.41: Comparação da estequiometria das amostras de CLBCO C pura e dopada obtidas experimentalmente com o valor teórico.

A grande diferença entre o conteúdo de oxigênio teórico e experimental está na limitação desta técnica em detectar elementos com pequenos números atômicos. Yamaya et al (41) estudaram o comportamento das propriedades supercondutoras e estruturais com a variação do conteúdo de oxigênio e mostraram que as amostras de CLBCO são supercondutoras para um conteúdo de oxigênio no intervalo de $6,68 < 7 - \delta < 7$ e que os parâmetros de rede decrescem monotonicamente com a diminuição da concentração de oxigênio. Comparando as medidas de resistividade e dos parâmetros de rede temos uma indicação de que as amostras apresentam um conteúdo de oxigênio $\geq 7,0$. No entanto a validade desta análise para as amostras dopadas é questionável.

As medidas de resistividade mostram que tanto as amostras de CLBCO C dopadas com NiS quanto as amostras dopadas com ZnS apresentam inicialmente um grande decréscimo da temperatura crítica, como mostrado a seguir,

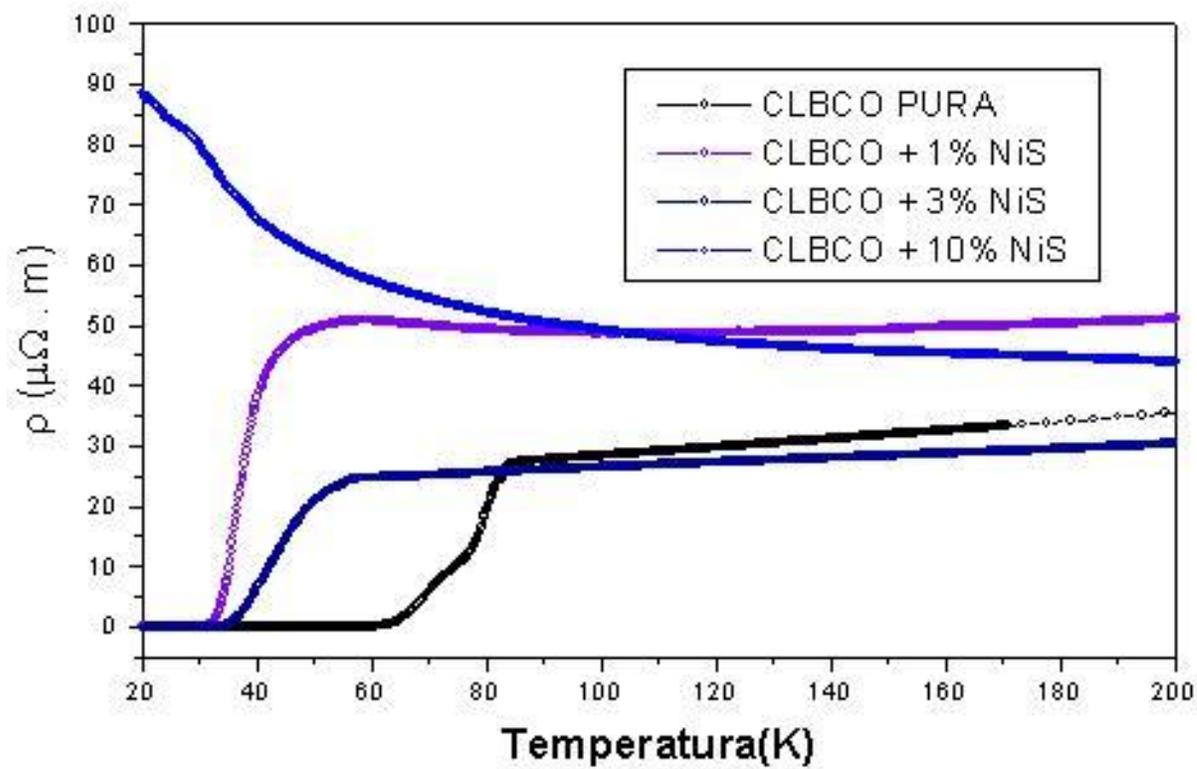


Figura 5.42: Resistividade das amostras dopadas com NiS.

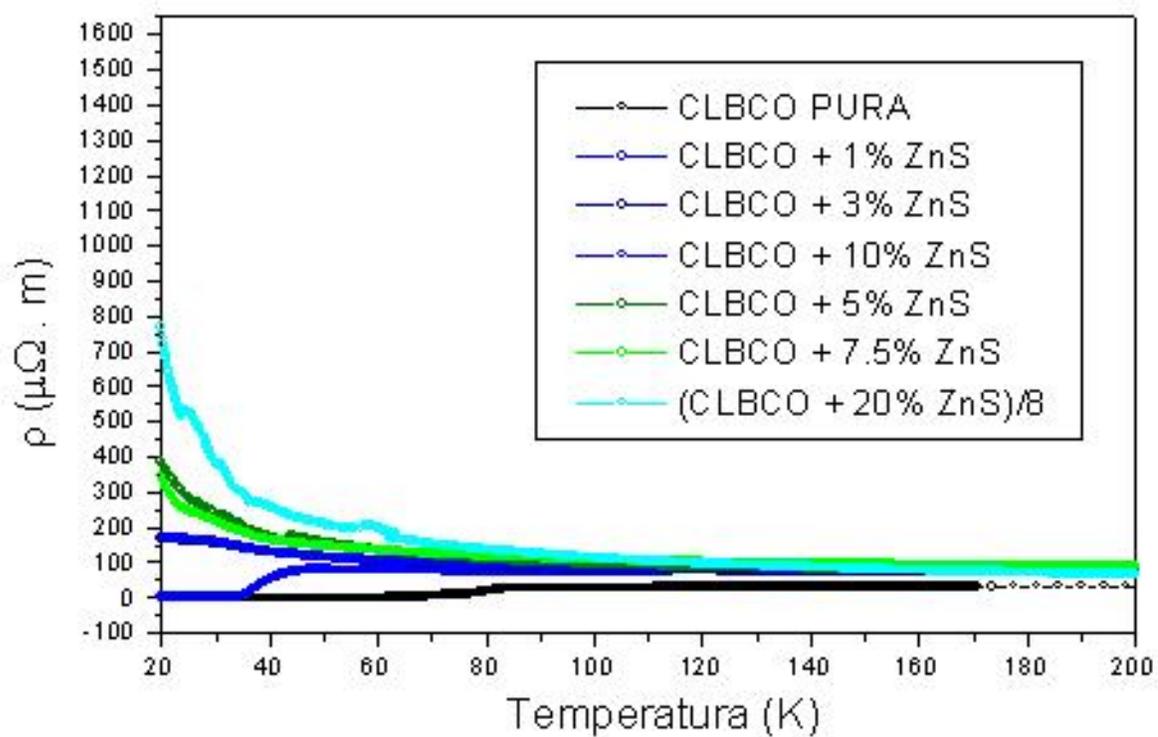


Figura 5.43: Resistividade das amostras dopadas com ZnS.

As amostras apresentam uma grande largura de transição. Isto é atribuído a má distribuição de oxigênio dentro das amostras e ao fraco acoplamentos entre os grãos. Listamos abaixo os principais dados da transição supercondutoras extraído das medidas de resistividade.

Amostras	$T_{c(Onset)}$ (K)	$T_{c(full)}$ (K)	$T_{c(R=0)}$ (K)	ΔT_c (K)
CLBCO PURA	84,55	79,28	61,96	20,59
CLBCO +1% NiS	52,68	41,84	33,30	19,37
CLBCO +3% NiS	49,15	36,94	30,87	18,25
CLBCO +10% NiS	---	---	---	---
CLBCO +1% ZnS	48,10	38,27	32,05	16,05
CLBCO +3% ZnS	---	---	---	---
CLBCO +5% ZnS	---	---	---	---
CLBCO +10% ZnS	---	---	---	---
CLBCO +20% ZnS	---	---	---	---

Figura 5.44: Temperatura e largura da transição obtidos por medidas de resistividade.

A região normal das curvas de resistividade das amostras dopadas com baixa concentração de dopante (até 3%) podem ser ajustadas por uma curva do tipo,

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 \ln T \quad (5.2)$$

onde

$\rho_0 \longrightarrow$ é a resistividade residual.

$$\rho_1 = d\rho/dT$$

O termo $\rho_2 \ln T$ da equação (5.2) indica que o comportamento da resistividade pode ser causada por efeito Kondo, isto é, localização fraca dos elétrons de condução ou efeitos de interação elétron-elétron (38).

A região normal das curvas de resistividade das amostras dopadas com grandes concentrações de dopantes são ajustadas por uma equação do tipo

$$\rho = AT^{-B} \exp^{C/T} \quad (5.3)$$

onde A, B e C são parâmetros de ajuste. O ajuste das curvas de resistividade com esta equação indica que as amostras apresentam um comportamento devido a "hopping" de cargas (57). As figuras abaixo mostram as curvas de resistividade obtidas quando ajustadas pelas equações 5.2 e 5.3.

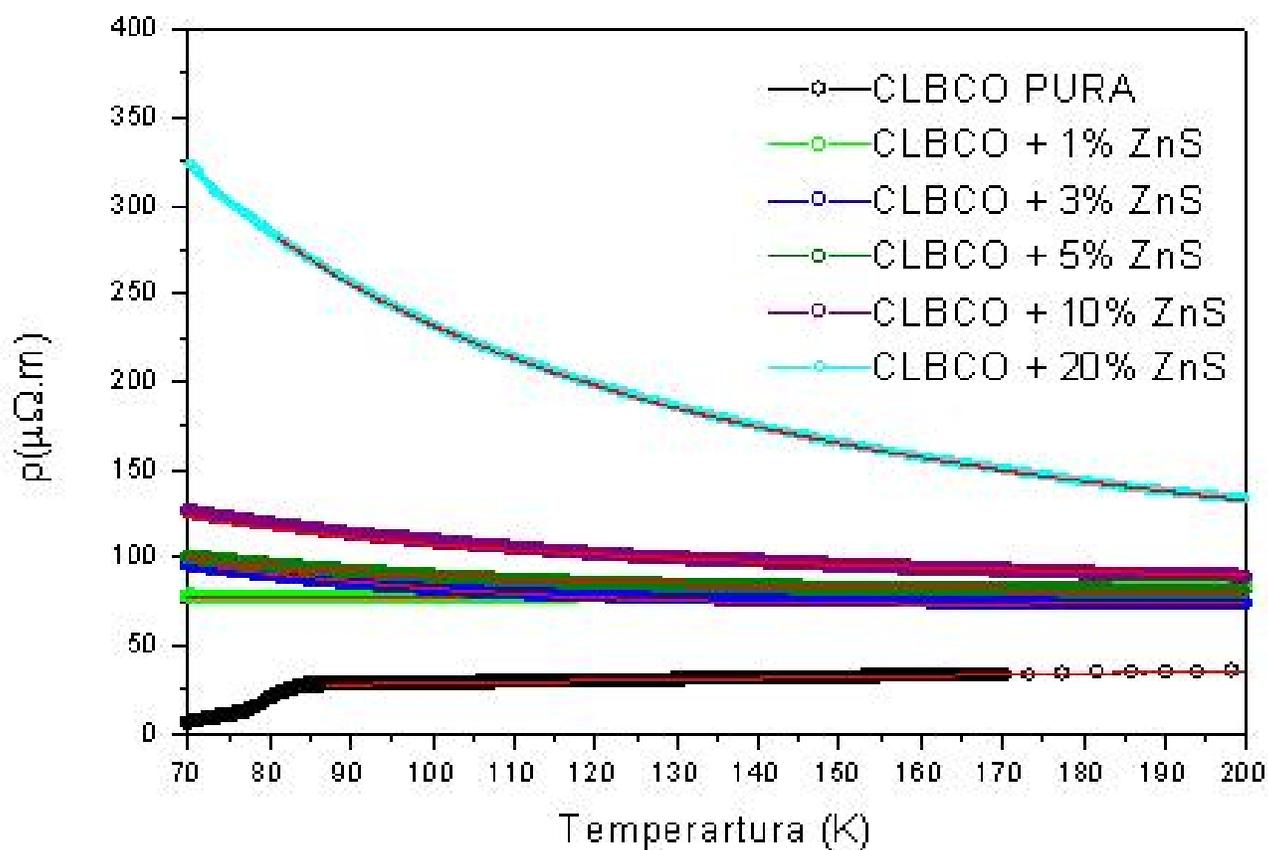


Figura 5.45: Ajustes das curvas de resistividades das amostras de CLBCO C dopadas com NiS. Os ajustes estão representados por linhas sólidas vermelhas

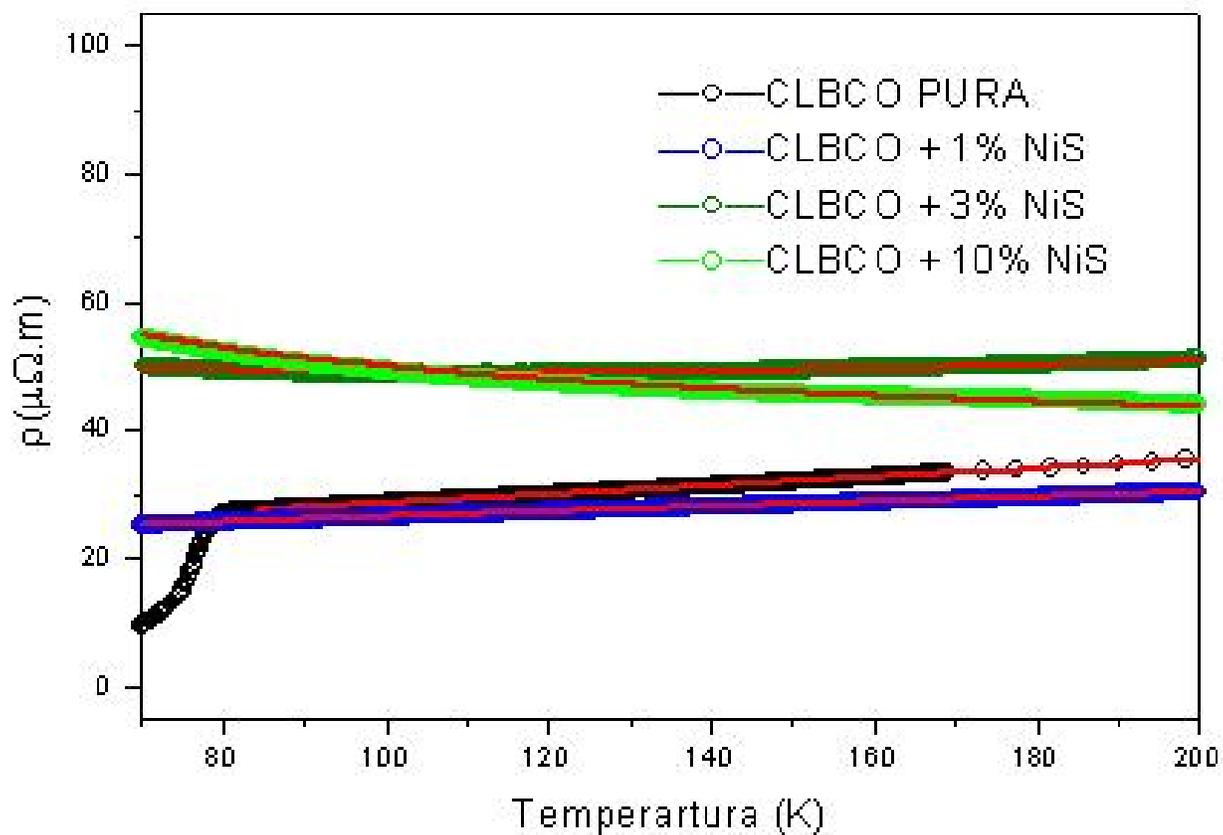


Figura 5.46: Ajustes das curvas de resistividades das amostras de CLBCO C dopadas com ZnS. Os ajustes estão representados por linhas sólidas vermelhas.

Os parâmetros obtidos por estes ajustes são listados abaixo,

Amostras	ρ_1	ρ_2 ($\times 10^{-2}$)	ρ_3	A ($\times 10^{-2}$)	B	C
CLBCO PURA	27,31	7,93	-1,45	---	---	---
CLBCO +1% NiS	19,69	3,35	0,73	---	---	---
CLBCO +3% NiS	83,66	8,32	-9,35	---	---	---
CLBCO +10% NiS	---	---	---	10,95	9,34	74,14
CLBCO +1% ZnS	140,38	19,23	-17,89	---	---	---
CLBCO +3% ZnS	---	---	---	-4,60	32,82	47,98
CLBCO +5% ZnS	---	---	---	-4,55	28,26	54,79
CLBCO +10% ZnS	---	---	---	5,98	26,60	108,41
CLBCO +20% ZnS	---	---	---	33,81	37,90	2727,39

Figura 5.47: Parâmetros obtidos nos ajustes de resistividade.

Com isso, é possível se observar que as amostras dopadas com baixa concentração (até 3%) ajustadas pela equação 5.2 apresentam um decréscimo na resistividade residual para as amostras dopadas com 1% de NiS, crescendo rapidamente com o aumento da concentração de NiS. No entanto, as amostras dopadas com 1% de ZnS apresentam um aumento significativo. A taxa de decréscimo da resistividade com a temperatura dada pelo coeficiente ρ_2 tem o mesmo comportamento que a resistividade residual. Contudo o termo ρ_3 associado ao efeito da localização de cargas tem um comportamento oposto a ρ_1 e ρ_2 . Podemos então concluir que o efeito da localização de cargas provocada pela dopagem do sistema CLBCO por sulfetos metálicos da série 3-d provoca uma desordem local que é mais intensa para as amostras dopadas com zinco. Este efeito, porém, parece não ser o principal responsável pela destruição da supercondutividade nesses compostos.

As medidas de magnetização mostram que o sinal diamagnético das amostras diminui com o aumento da concentração do dopante até ficar aproximadamente paramagnético.

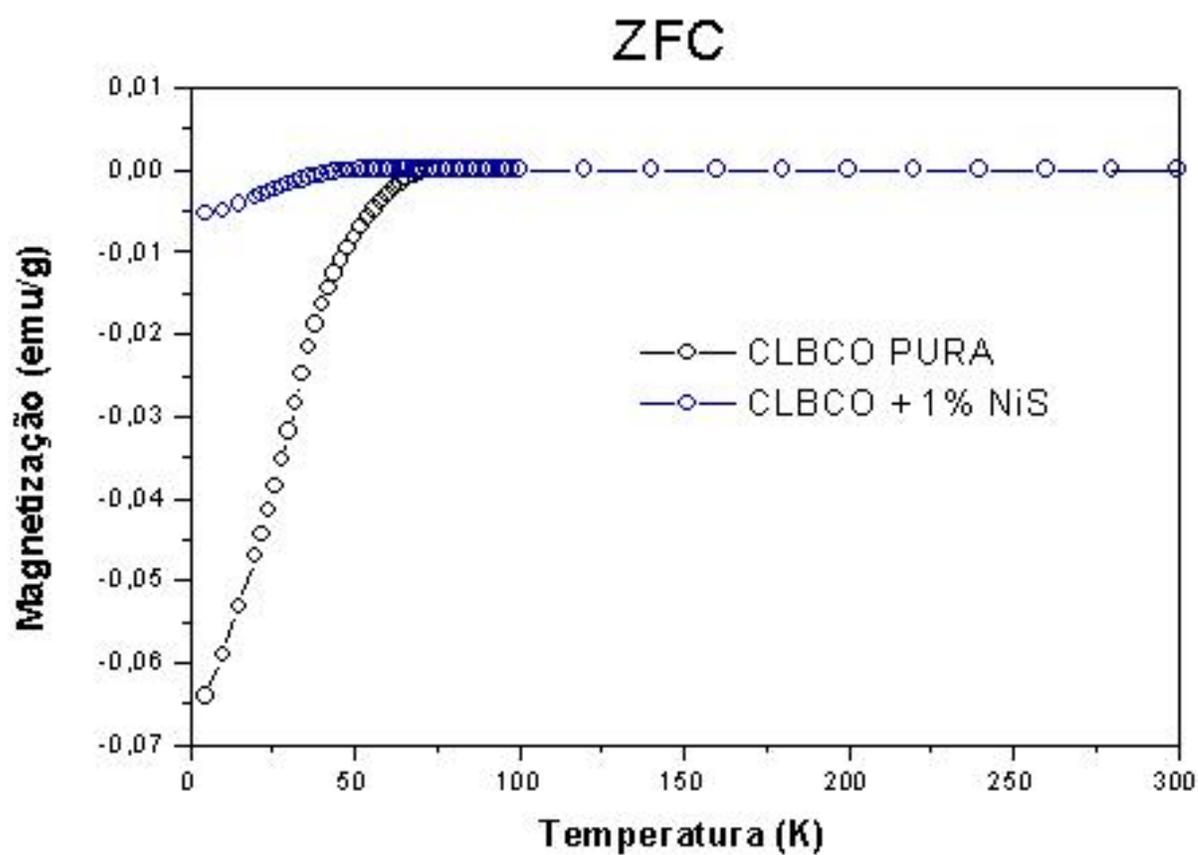


Figura 5.48: Medidas de magnetização dc ZFC nas amostras de CLBCO C dopadas com de NiS.

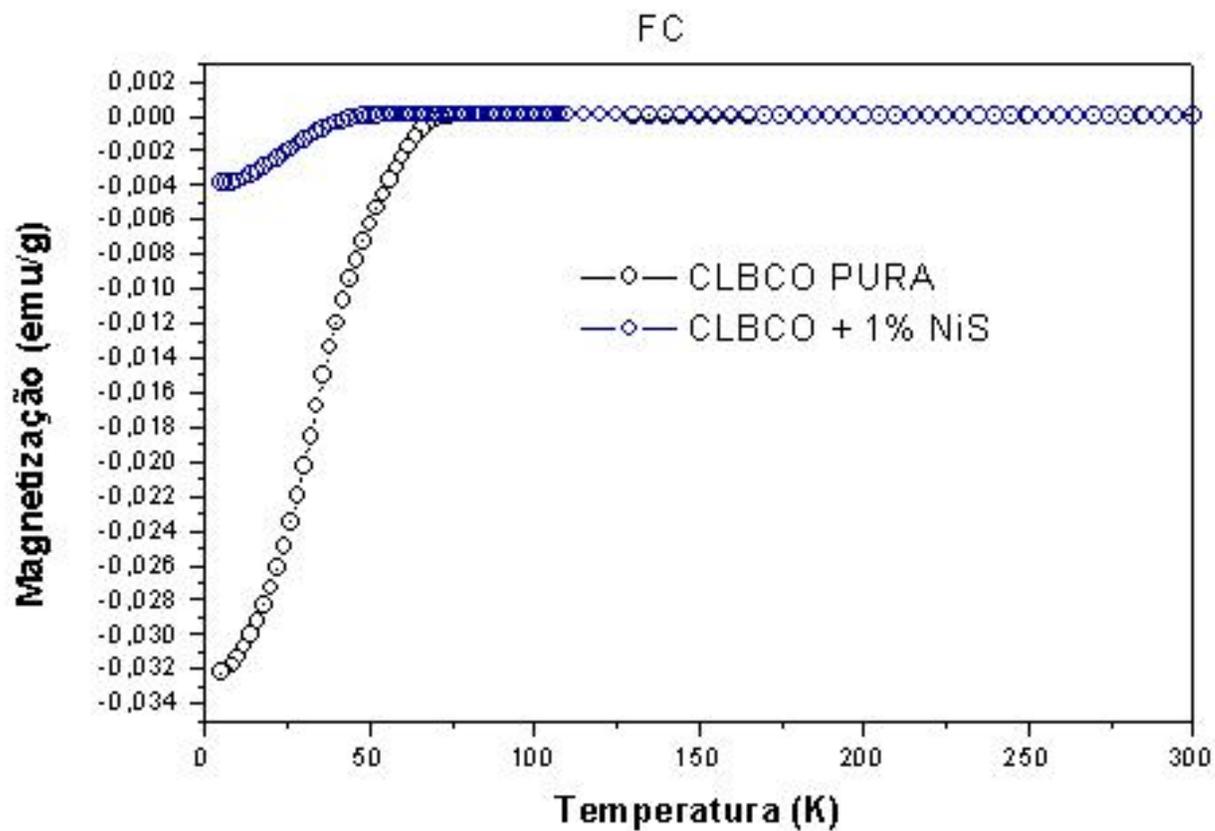


Figura 5.49: Medidas de magnetização dc FC nas amostras de CLBCO C dopadas com de NiS.

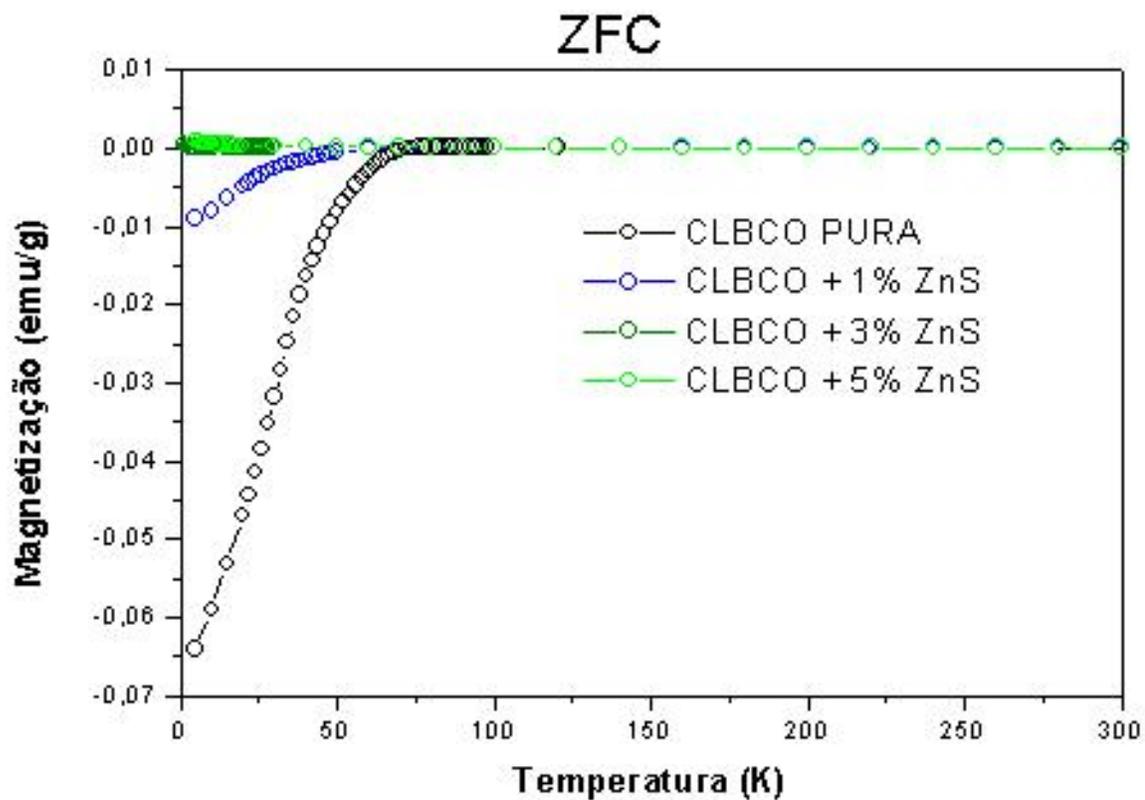


Figura 5.50: Medidas de magnetização dc ZFC nas amostras de CLBCO C dopadas com de ZnS.

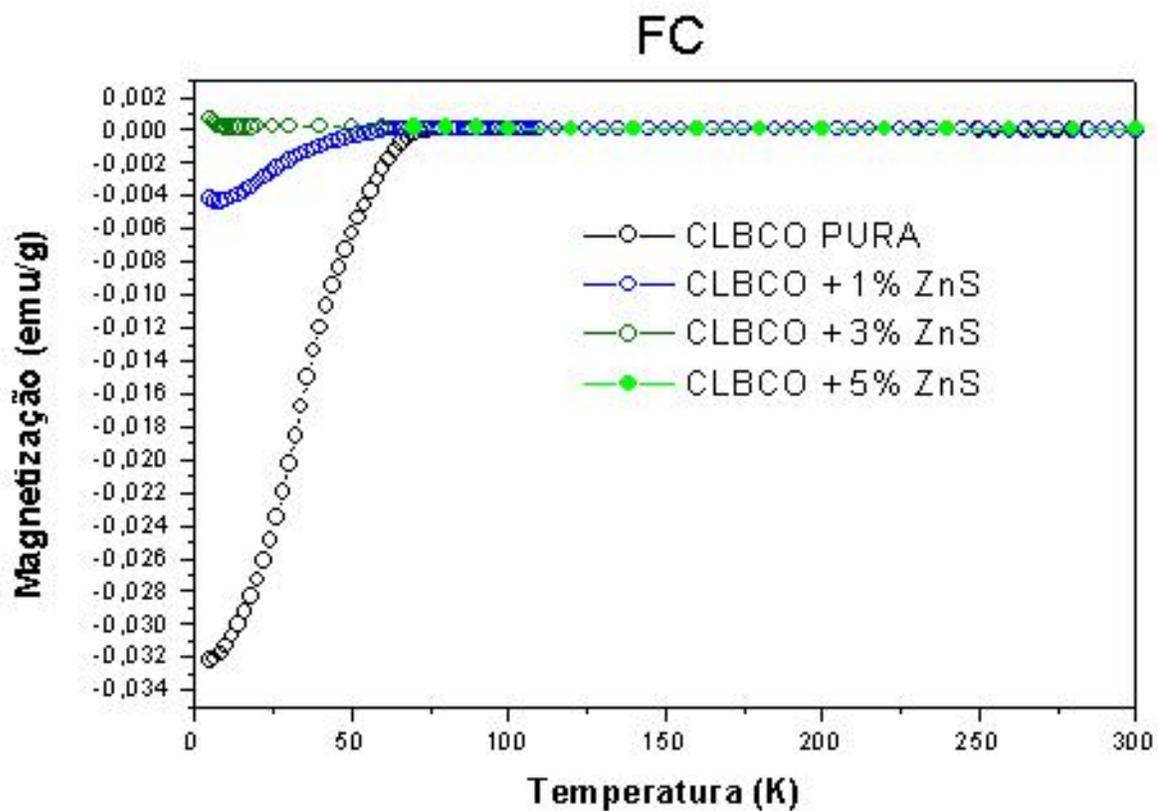


Figura 5.51: Medidas de magnetização dc FC nas amostras de CLBCO C dopadas com de ZnS.

Os dados da transição extraídas destes gráficos juntamente com a fração supercondutora são dados na tabela abaixo,

Amostras	$T_{c(Onset)}$ (K)	$T_{c(Bulk)}$ (K)	Fração supercondutora (5K)
CLBCO PURA	78,5	31,2	50,22%
CLBCO + 1% NiS	67,9	22,1	73,13%
CLBCO + 1% ZnS	73,0	16,4	46,66%
CLBCO + 3% ZnS	N-SC	N-SC	N-SC
CLBCO + 5% ZnS	N-SC	N-SC	N-SC

Figura 5.52: Temperatura de transição diamagnética e fração supercondutora das amostras de CLBCO C.

Observa-se que há uma pequena diferença entre as temperaturas de transição obtidas pelas medidas de magnetização e resistividade. Atribuímos isso a não homogeneidade dos grãos, aquecimento local devido a intensidade da corrente de medida, ou a amplitude do campo aplicado nas medidas de magnetização. O decréscimo da temperatura crítica nesse material é mais efetiva nas amostras com dopantes magnéticos (NiS) que nas amostras com dopantes não-magnéticos (ZnS). Este é um comportamento diferente do observado para estas amostras e amostras de outras classes de supercondutores dopadas com óxidos magnéticos (NiO) e não- magnéticos (ZnO). É possível notar também que a fração supercondutora das amostras de CLBCO aumenta significativamente quando dopadas com NiS. Isto fornece uma indicação de que esta substituição produz uma estabilidade da fase supercondutora juntamente com o decréscimo da temperatura de transição. Ao contrário do observado nestes compostos, J. Albino Aguiar et al (42)-(43), (53)-(55) mostraram anteriormente que a dopagem do plano CuO_2 dos compostos Y-123 e Bi-2212 por sulfetos metálicos da série 3d trazem uma estabilização da fase supercondutora juntamente com um pequeno decréscimo da temperatura de transição.

As medidas de susceptibilidade ac feitas com $H_{ac} = 10 Oe$ e $f = 155 Hz$ estão em concordância com as medidas de magnetização dc, e a diferença com as medidas de

resistividade pode ser atribuída a distribuição não-homogênea de oxigênio em seu volume, ao aquecimento local nas amostras devido ao valor da corrente usado nas medidas de resistividade ou a amplitude do campo magnético usado nas medidas de magnetização. Os picos da susceptibilidade imaginária são devido à perda de potência e podem ser identificados como picos intrínsecos, intergranulares ou intragranulares (56).

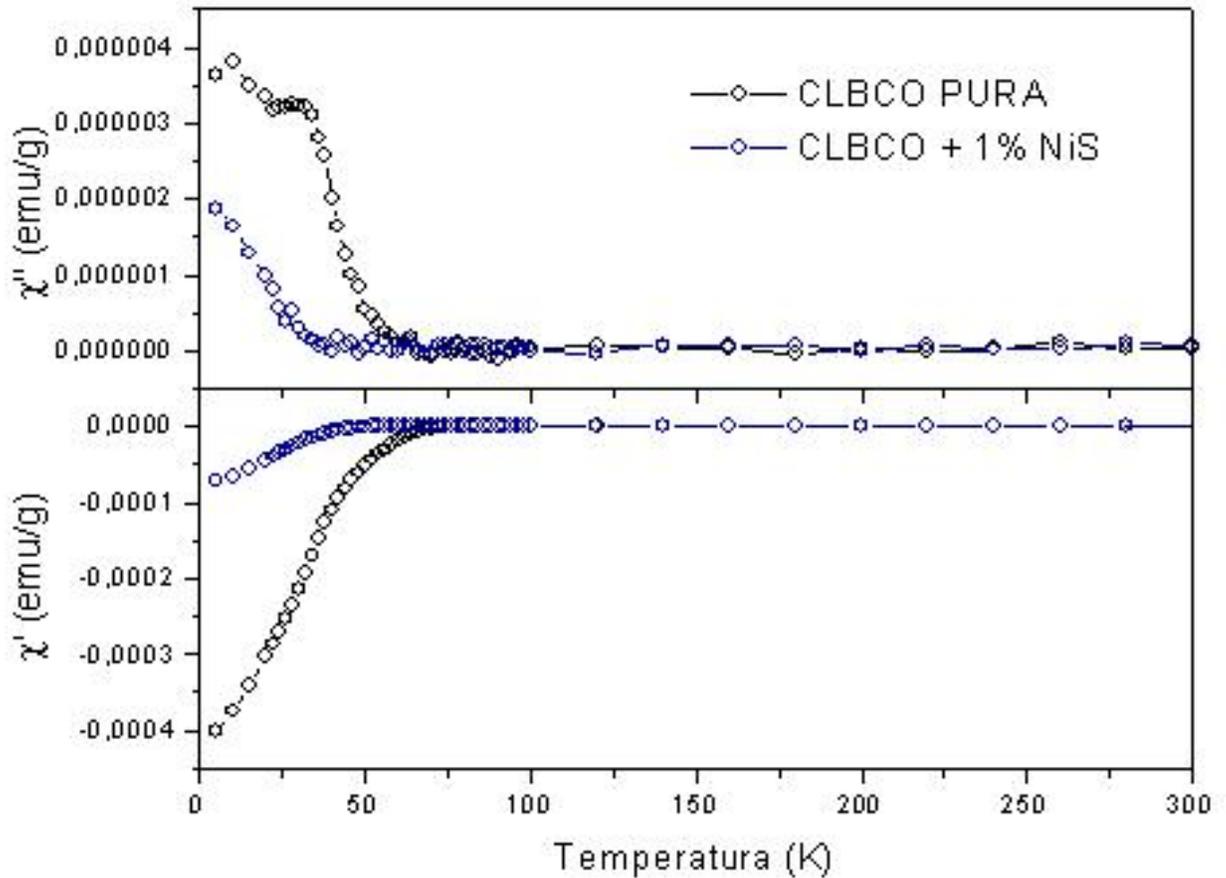


Figura 5.53: Medidas de susceptibilidade ac nas amostras de CLBCO C dopadas com de NiS.

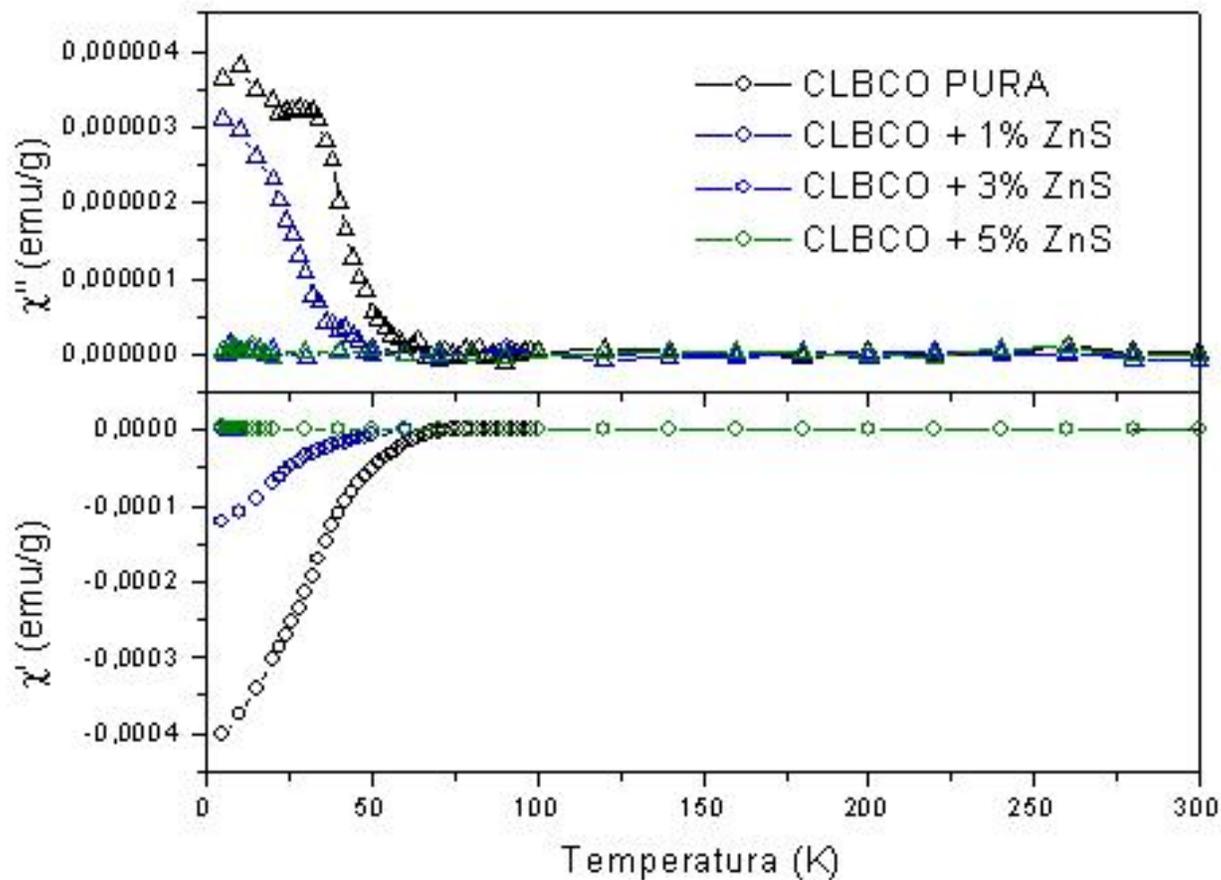


Figura 5.54: Medidas de susceptibilidade ac nas amostras de CLBCO C dopadas com de ZnS.

Os dados extraídos das medidas de susceptibilidade ac são resumidos na abaixo,

Amostras	$T_{c(Onset)}$ (K)	$T_{c(Full)}$ (K)
CLBCO PURA	78,1	34,0
CLBCO + 1% NiS	68,1	21,6
CLBCO + 1% ZnS	73,0	17,0
CLBCO + 3% ZnS	N-SC	N-SC
CLBCO + 5% ZnS	N-SC	N-SC

Figura 5.55: Dados extraídos das curvas de susceptibilidade ac.

Foram feitas ainda tentativas de eliminar as impurezas fazendo uma amostra com a estequiometria $Ca_{0,3}La_{1,2}Ba_{1,5}Cu_3O_{7-\delta}$. No entanto, o espectro de raios-x ainda mostra picos referentes ao CaO na estrutura, como mostrado na figura abaixo.

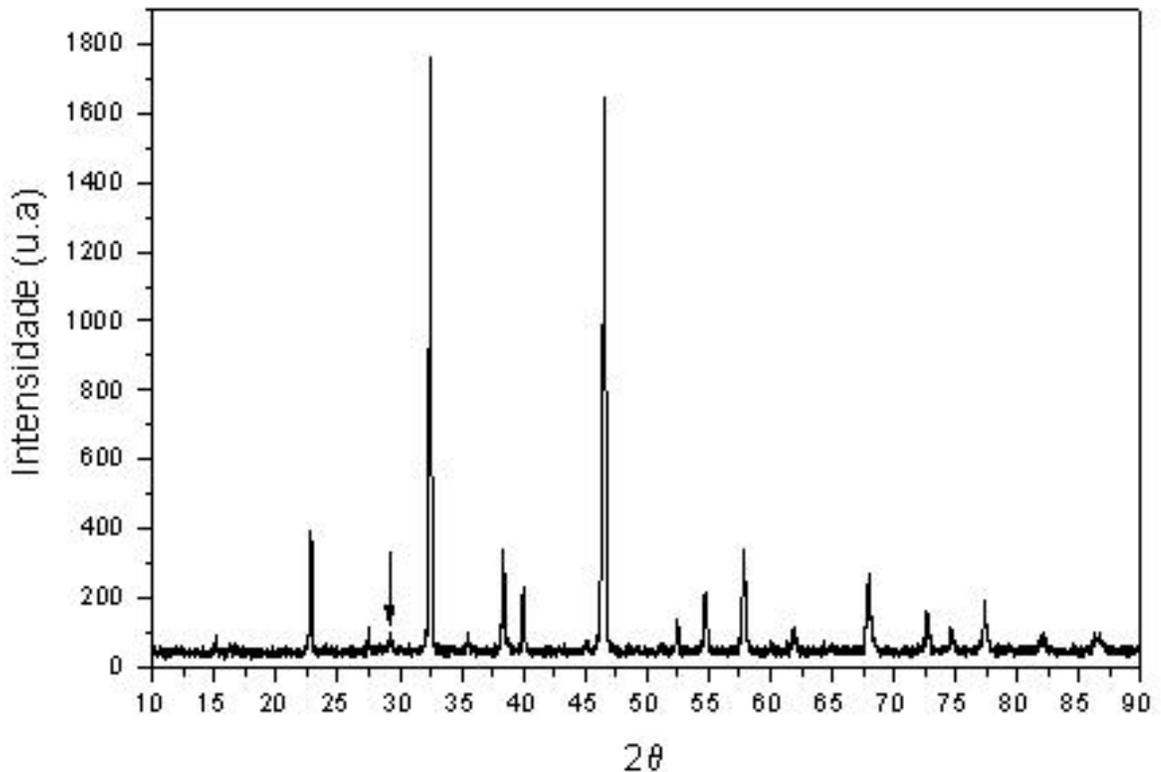


Figura 5.56: DRX da amostra de CLBCO com estequiometria $Ca_{0,3}La_{1,2}Ba_{1,5}Cu_3O_{7-\delta}$.

Posteriormente, foram preparadas as amostras do grupo D usando um novo tratamento térmico, no intuito de eliminar estas impurezas. Estas amostras foram levadas aos tratamentos térmicos de acordo com a tabela (5.4) onde os dois primeiros tratamentos térmicos foram dados com as amostras em forma de pó e os tratamentos seguintes com as amostras na forma de pastilhas prensadas a 2 ton/cm^3 . Os espectros de raios-x destas amostras mostram que foi possível reduzir significativamente as impurezas para concentrações menores que 5% de dopante. Porém ainda é possível verificar a

existência de impurezas através de medidas de EDS. As impurezas encontradas nas amostras após o terceiro tratamento são devido a presença de ligas de Ba-S-O e Ca-O não reagido, a presença de CaO é devido a baixa temperatura dada neste tratamento. É provável que estas impurezas já tenham sido eliminadas nos tratamentos seguintes.

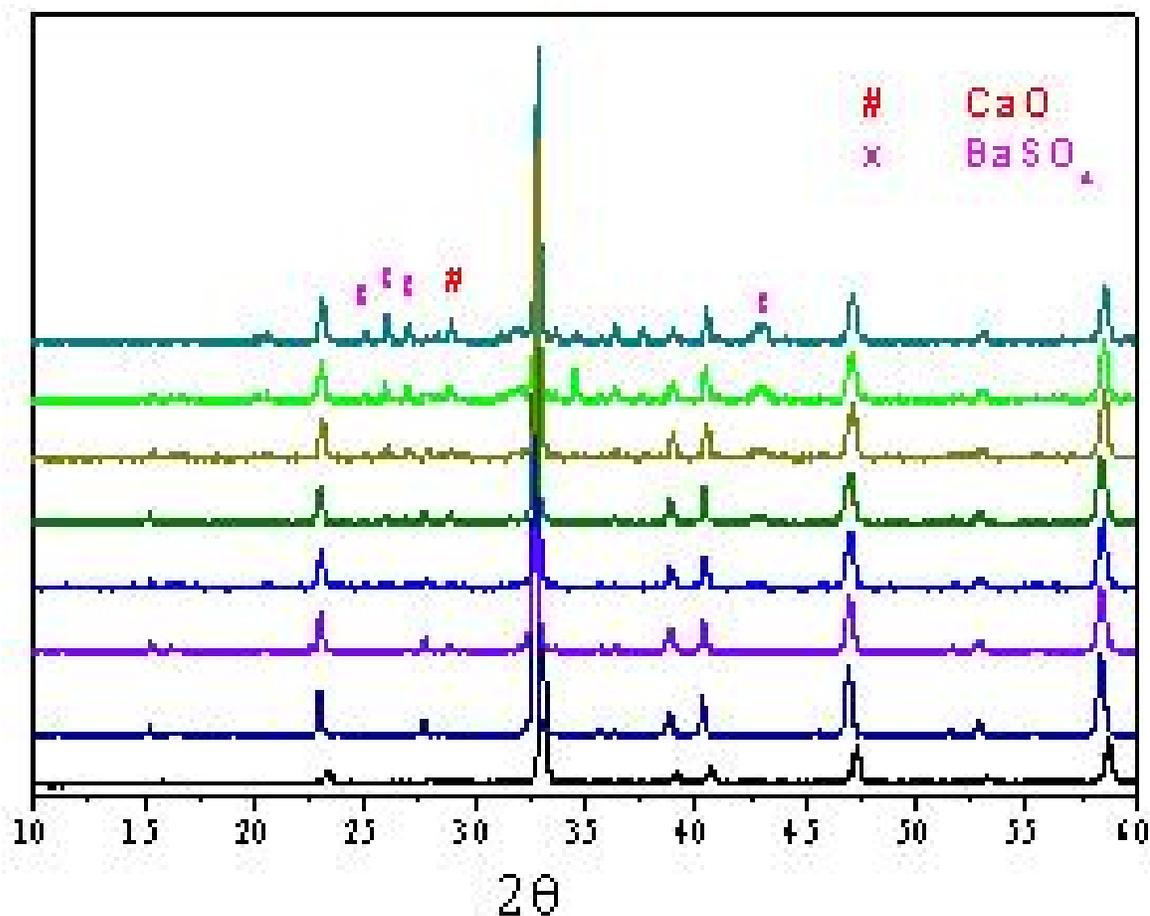


Figura 5.57: DRX das amostras de CLBCO D dopadas com ZnS. São mostrados na figura os espectros de raios-x com a concentração de dopante crescendo gradativamente de baixo para cima na ordem 0%, 1%, 3%, 5%, 7.5%, 10%, 15% e 20% de ZnS, respectivamente.

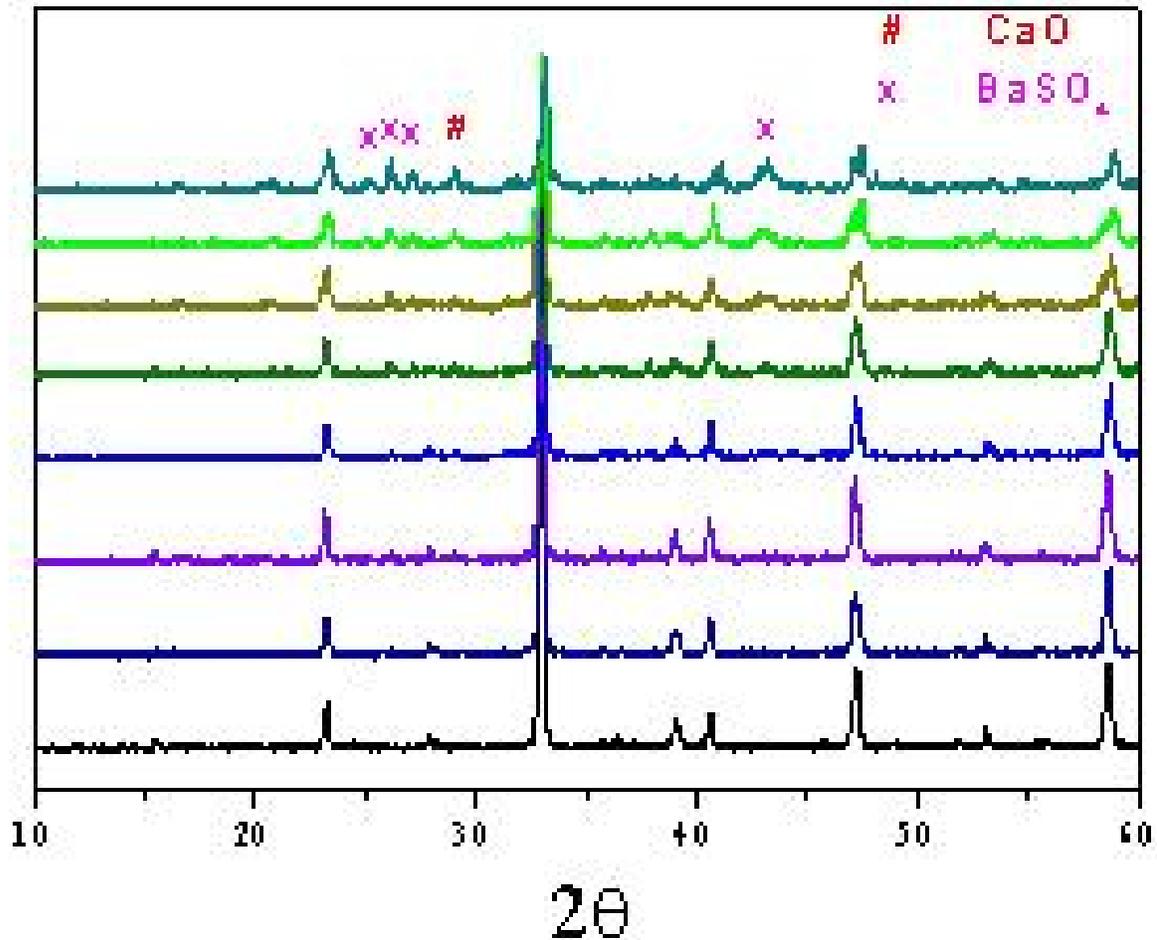


Figura 5.58: DRX das amostras de CLBCO D dopadas com NiS. São mostrados na figura os espectros de raios-x com a concentração de dopante crescendo gradativamente de baixo para cima na ordem 0%, 1%, 3%, 5%, 7.5%, 10%, 15% e 20% de NiS, respectivamente.

Capítulo 6

Conclusões

Recentemente, muitos pesquisadores têm estudado o efeito da dopagem dos sítios do cobre por impurezas magnéticas e não magnéticas em várias classes de supercondutores como no YBCO e no Bi-2212 (42)-(48). Esses trabalhos têm mostrado que a substituição no sítio do $Cu(2)$ por impurezas magnéticas induz uma desordem local nos spins (49), e que as impurezas magnéticas apresentam um momento magnético que destrói a supercondutividade apenas localmente (46). Além disso, as impurezas não-magnéticas induzem a formação de momentos magnético com os átomos vizinhos destruindo a supercondutividade de forma não local (47). Em ambos os casos, o decréscimo das propriedades supercondutoras é devido a quebra dos pares de Cooper.

Neste trabalho, estudamos o efeito da dopagem de sulfetos de metais da série 3-d magnéticos (NiS) e não-magnéticos (ZnS) no composto $Ca_{0,5}LaBa_{1,5}Cu_3O_{7-\delta}$. Foram preparadas amostras com composição nominal $Ca_{0,5}LaBa_{1,5}[(CuO)_{1-x}(MS)_x]_3O_{4-\delta}$ onde $M = Ni$ ou Zn e com $0 \leq x \leq 0,20$. Mostramos que estas substituições levam a um grande decréscimo da temperatura de transição, e que algumas fases intermediárias como relatadas por West em (52) são encontradas. Verificamos que estas fases espúrias aumentam com o aumento da concentração do dopante.

Observamos através das medidas de resistividade elétrica, de magnetização dc e de susceptibilidade magnética ac que a temperatura de transição supercondutora (T_c) diminui monotonicamente com o aumento da concentração do dopante e que o de-

créscimo da temperatura de transição nesses materiais ocorre de forma diferente das observadas no BSCCO e no YBCO, como mostrado anteriormente por (54),(55) e (53).

Mostramos que o limite de solubilidade do NiS e do ZnS nesse material é pequeno, i.e. menor que 7% em peso. Este fato é atribuído a instabilidade gerada pela substituição do oxigênio pelo enxofre. Observamos também que todas as amostras coexistem com uma fase de $(Ca - O)$ não reagido, e que o aumento da concentração do dopante leva a formação de fases secundárias como $(Ba - S - O)$, $(Ba - Cu - O)$ e $La - Ba - Cu - O$. No entanto, a estrutura do CLBCO permanece tetragonal, independente da concentração de dopante. Foi observado que a obtenção de uma amostra cerâmica de CLBCO monofásica é uma tarefa árdua. Este fato deve-se às variações da composição química local nos sítios de Ba , Ca e La (52).

Foi visto também que estas substituições provocam uma diminuição do parâmetro de rede c , e um aumento do parâmetro de rede a para a dopagem dessas amostras com NiS , já na dopagem com o ZnS há um aumento de ambos os parâmetros de rede a e c . Esta variação do parâmetro de rede é explicada levando em conta o tamanho do raio iônico dos átomos Cu , O , Ni , Zn e S .

Observamos através de medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e do EDS que ambos os dopantes, (NiS) e (ZnS) , são incluídos na estrutura, espera-se que estes átomos ocupem preferencialmente os sítios $Cu(2)$ e $O(2)$ de forma que não alterem a concentração de portadores de cargas nas camadas de condução (57). No entanto, verificamos através das medidas de resistividade elétrica e de magnetização que há uma grande mudança no comportamento desses materiais e que a temperatura de transição varia drasticamente com o aumento da concentração do dopante.

Vimos também através das medidas de resistividade que além do mecanismo de quebra dos pares de Cooper por interação magnética, outros fatores tais como o efeito de fraca localização de cargas, desordem estrutural e a diminuição do número de portadores de cargas nas camadas de condução são importantes para o mecanismo de transporte em amostras de CLBCO dopadas.

Uma possível explicação para o que acontece com as propriedades supercondutoras nestes materiais pode ser obtida se considerarmos que a substituição do oxigênio pelo enxofre produz um aumento no parâmetro de rede a da amostra. Isto faz com

que os átomos localizados no sítio do *Ba*, composto por uma mistura de *Ba, Ca, La*, aproximem-se dos planos de *CuO₂* diminuindo a concentração de portadores de cargas nas camadas de condução e provocando um efeitos de localização de cargas nessas camadas.

Em resumo, conclui-se que a concentração de portadores de cargas nas camadas de condução é de suma importância para as propriedades supercondutoras desses materiais, e o efeito provocado pela baixa concentração de portadores de cargas nas camadas de condução é mais importante que o da formação de momentos magnéticos por impurezas magnéticas e não-magnéticas nesses planos.

Capítulo 7

Trabalhos futuros

No sentido de ampliar nossos trabalhos deixamos como sugestão de trabalhos futuros:

- Concluir a caracterização das amostras do grupo D através de medidas de DRX, MEV, EDS, Análise Rietvelt, análise termogravimétrica ou titulação iodométrica para determinar mais precisamente o conteúdo de oxigênio, medidas de resistividade elétrica e magnetização em função da temperatura.
- Fazer medidas de flutuações térmicas e preparar o sistema de medidas para medir corrente crítica em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Para isso construiremos uma fonte de corrente ac que possa ser controlada via placa ad/da e aperfeiçoaremos o programa de aquisição.
- Fazer medidas locais tais como XPS e espectroscopia Mössbauer.
- Sintetizar amostras monocristalinas e assim estudar o comportamento dessas amostras livres de fases impuras. Com isso, viabilizar o estudo de dinâmica de vórtices nessas amostras. As amostras monocristalinas dopadas com óxidos e sulfetos serão preparadas através da técnica do auto-fluxo.

Capítulo 8

Apêndice A

8.1 Supercondutores anisotrópicos e teorias de flutuação.

Em geral, os HTSC a base de cobre possuem uma estrutura cristalina anisotrópica. Esta característica é refletida em suas propriedades físicas vista, por exemplo, em medidas de resistividade e magnetização. A estrutura cristalina dos HTSC à base de cobre é constituída pelo empilhamento de camadas condutoras de CuO_2 , separadas por uma pequena distância da ordem de $3,2 \text{ \AA}$, sucedidas de camadas não supercondutoras. Os planos de CuO_2 entre as duas células unitárias são separados por uma distância relativamente grande da ordem do tamanho da célula unitária. As células unitárias dos HTSC são geralmente tetragonais ou ortorrômbricas com o eixo c muito maior que os eixos a e b . As propriedades físicas ao longo dos eixos a e b são muito próximas devido o valor aproximado de seus dimensões. Estes eixos formam um plano chamado plano ab . Existem evidências que a supercondutividade nesses materiais se manifestem ao longo dos planos ab onde estão situados os planos de CuO_2 . A primeira teoria que descreveu as propriedades dos supercondutores anisotrópicos foi formulada em 1971 por Lawrence e Doniach (39). Eles propuseram que os supercondutores eram formados por planos separados a uma distância d e que estão acoplados por efeitos Josephson. Lawrence e Doniach assumiram que a energia livre para uma pilha de

camadas, omitindo o vetor potencial, é dada por:

$$F = \sum_n \int \left(\alpha |\Psi_n|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi_n|^4 + \frac{\hbar^2}{2m_{ab}} \left(\left| \frac{\partial \Psi_n}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \Psi_n}{\partial y} \right|^2 \right) + \frac{\hbar^2}{2m_c s^2} |\Psi_n - \Psi_{n-1}|^2 \right) \quad (8.1)$$

A soma é dada sobre as camadas de CuO_2 e a integral é feita sobre a área das camadas. s é a distância efetiva entre os planos supercondutores, e m_{ab} e m_c são as massas ao longo do plano ab e do eixo c e estão relacionadas com a forma de transporte de cargas nas duas direções principais. No último termo da equação 7.1, a derivada é trocada por uma diferença finita típica de sistemas discretos, pois as propriedades destes eixos são atribuídas desta forma.

Minimizando a funcional de energia pode-se encontrar as relações:

$$\xi_i(T) = \frac{\hbar^2}{2m_i |\alpha(T)|} \quad (8.2)$$

$$\lambda_i(T) = \frac{m^* \beta(T)}{\mu_0 e^{*2} |\alpha(T)|} \quad (8.3)$$

$$H_c(T) = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi \xi_i(T) \lambda_i(T)} \quad (8.4)$$

O parâmetro de anisotropia Γ é definido por:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda(c)}{\xi_{ab}} \quad (8.5)$$

Os campos críticos inferior e superior diferem significativamente com a direção do campo é aplicado com relação ao eixo c . Para H_{c2} temos:

$$H_{c2\parallel} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{ab}^2} \quad (8.6)$$

$$H_{c2\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} \quad (8.7)$$

Podemos então notar que $H_{c2\parallel c} \gg H_{c2\perp c}$. Temos, também, que $H_{c1} \simeq \frac{1}{\lambda^2}$. Com isso, a anisotropia de H_{c1} tem efeito contrário a de H_{c2} $H_{c1\parallel c} \ll H_{c2\perp c}$. Isto é válido quando o espaçamento entre os planos d é menor que o comprimento de coerência absoluto.

Devido ao pequeno comprimento de coerência e a alta anisotropia dos HTSC à base de cobre, algumas propriedades de equilíbrio e de transporte sofrem visíveis efeitos das flutuações em ampla faixa de temperatura acima e abaixo de T_c . Os estudos desses efeitos nos dão informações sobre alguns parâmetros fundamentais, como ξ e λ . As flutuações acima de T_c estão associadas unicamente à formação de pares de Cooper com um tempo de vida finito nesta região.

As flutuações na magnetização abaixo de T_c estão associadas com a existência de uma temperatura T^* onde o excesso de magnetização é independente do campo. Em 1994, M. V. Ramalho, C. Torron e Felix Vidal (58) propuseram uma generalização da teoria de Lawrence-Doniach que permite calcular o diamagnetismo induzido por flutuações térmicas acima de T_c . Esta teoria é desenvolvida no limite onde as amostras estão submetidas a campos magnéticos fracos e paralelo ao eixo c . Num tratamento de campo médio esta teoria considera duas diferentes distâncias d_1 e d_2 entre as camadas supercondutoras com periodicidade $d = d_1 + d_2$ e dois diferentes acoplamentos Josephson γ_1 e γ_2 entre as camadas supercondutoras adjacentes. É considerado em cada plano uma função de onda com g componentes complexas e é introduzido um número efetivo de camadas N_e que flutuam independentemente no comprimento de periodicidade das camadas s . Com isto as contribuições das flutuações térmicas para susceptibilidade magnética são dadas por:

$$\frac{\Delta\chi_{ab}^{N=2}}{T} = N_e(\varepsilon) \frac{\Delta\chi_{ab}^{N=1}}{T} = gN_e(\varepsilon) \frac{A_s}{\varepsilon} \left(1 + \frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (8.8)$$

onde

$A_s = \frac{\mu_0 \pi k_B \xi_{ab}^2(0)}{\Phi_0^2 s} \rightarrow$ é a amplitude do diamagnetismo de Schmidt.

$B_{LD} = \left(\frac{2\xi_c(0)}{s} \right)^2 \rightarrow$ é o parâmetro de Lawrence-Doniach que controla a mudança de dimensionalidade do parâmetro de ordem. Assim,

$$\xi_c(0) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e a_0}} \quad (8.9)$$

onde a_0 é uma constante.

Para $N = 1$

$$\xi_c(0) = s \left(\frac{1}{\gamma_1} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (8.10)$$

e para $N = 2$

$$\xi_c(0) = \frac{s}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (8.11)$$

A contribuição direta da flutuação do parâmetro de ordem para a paracondutividade no plano ab , $\Delta\sigma_{ab}$, em uma camada supercondutora bi-periódica $\Delta\sigma_{ab}^{N=2}$ está relacionada com o resultado de Lawrence-Doniach para $N = 1$ através do mesmo $N_e \gamma_1 / \gamma_2$ que relaciona o diamagnetismo induzido por flutuações para $N = 1$ e $N = 2$. Então,

$$\Delta\sigma_{ab}^{(N=2)}(\varepsilon) = N_e(\varepsilon) \Delta\sigma_{ab}^{(N=1)} = g N_e(\varepsilon) \frac{A_s}{\varepsilon} \left(1 + \frac{B_{LD}}{\varepsilon} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (8.12)$$

onde,

$A_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar s}$ é a amplitude da condutividade de Aslamasov-Larkin

$$\Delta\sigma_{ab} = \sigma_{ab} - \sigma_{abN} \quad (8.13)$$

onde

$\sigma_{ab} \rightarrow$ é a condutividade no plano ab

$\sigma_{abN} \rightarrow$ é a condutividade regular obtida através de extrapolação do ajuste de σ_{ab} em altas temperaturas.

Juntando as equações (8.12) (8.8) temos:

$$\frac{\Delta\chi_{ab}(\varepsilon)}{T\Delta\sigma_{ab}(\varepsilon)} = \frac{16\mu_0 k_B \xi_{ab}^2(0)}{3e\Phi_0} = 2,79 \times 10^5 \xi_{ab}^2(0) \quad (8.14)$$

Esta relação é válida para qualquer valor de N . Com isto, podemos ver que na região de campo médio, $\frac{\Delta\chi_{ab}}{T\Delta\sigma_{ab}}$ é independente da temperatura e só depende do parâmetro $\xi_{ab}^2(0)$.

Na análise dos resultados experimentais em termos deste modelo, devemos explicitar N_e e g .

O termo $N_e(\varepsilon)$ depende da constante de acoplamento γ_1 e γ_2 . Numa análise mais geral,

$$N_e(\varepsilon) = \left[\frac{\frac{1}{4} + c_1 \left(\frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right) + c_2 \left(\frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right)^2 + c_1^2 \left(\frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right)^3}{1 + c_1' \left(\frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right) + c_2' \left(\frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right)^2 + c_1'^2 \left(\frac{B_{LD}}{\varepsilon}\right)^3} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (8.15)$$

onde c_1, c_2, c_1', c_2' são constantes independentes da temperatura. É nelas que estão contidas as taxas de acoplamentos Josephson,

$$c_1 = \frac{1}{2} \frac{(\gamma_1/\gamma_2 + 1)^2}{\gamma_1/\gamma_2}$$

$$c_2 = c_1^2 + \frac{1}{2}c_1$$

$$c_1' = 2c_1 + 1$$

$$c_2' = c_1^2 + 2c_1$$

Numa descrição mais simplificada considerando $\gamma_1 = \gamma_2$ e assumindo $g = 1$ o resultado fica,

$$N_e(\varepsilon) = 2 \left(\frac{1 + \frac{B_L D}{\varepsilon}}{1 + \frac{4B_L D}{\varepsilon}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8.16)$$

Conseqüentemente,

$$\frac{\Delta\chi_{ab}^{N=2}}{T} = \frac{2A_s}{\varepsilon} \left(1 + \frac{4B_{LD}}{\varepsilon} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (8.17)$$

$$\Delta\sigma_{ab}^{N=2} = \frac{2A_{AL}}{\varepsilon} \left(1 + \frac{4B_{LD}}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8.18)$$

Uma outra forma de analisar as flutuações da condutividade é baseada na teoria de Asmalasov-Larkin que estuda os efeitos de formação de pares de Cooper em temperaturas acima de T_c levando em conta as flutuações gaussianas na vizinhança do mínimo de energia livre de Ginzburg-Landau.

Considera-se que a condutividade ou paracondutividade diverge com uma lei de potência dada por:

$$\Delta\sigma = A\varepsilon^{-\lambda} \quad (8.19)$$

onde ε é a temperatura reduzida dada por,

$$\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}, \quad (8.20)$$

λ é o expoente crítico e A é uma constante.

Os dados podem ser analisados através da derivada logarítima de $\Delta\sigma$. Definimos,

$$\chi_\sigma = -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma) \quad (8.21)$$

usando a equação (8.19) temos,

$$\frac{1}{\chi_\sigma} = \frac{1}{\lambda}(T - T_c) \quad (8.22)$$

Com isso a identificação do comportamento linear com a temperatura nos gráficos $1/\chi_{\sigma} \times T$ permite determinar T_c e λ .

O expoente crítico está diretamente relacionado com a dimensão de flutuação do sistema pela relação

$$\lambda = 2 - \frac{d}{2}. \quad (8.23)$$

Referências Bibliográficas

- [1] N. Aschroft e N. Mermin, Solid State Physics, 1^a ed., capítulo 1, Saunders College, Philadelphia (1976).
- [2] Fritz London, Superfluids, Vol 1, 2^a ed., John Wiley e Sons (1961),
- [3] F. Ostermann, L. M. Ferreira e C. J. H. Cavalcanti, Revista Brasileira de Ensino de Física 20, 3 (1998).
- [4] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 120b, 122b, 124c (1911).
- [5] H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 133a (1913).
- [6] J. G. Bednorz e K. A. Muller, Earlier and Recent Aspects of Superconductivity, vol. 90, Springer series in solid-state sciences, Springer-Verlag, Germany (1991).
- [7] C. J. Goorter, Rev. Mod. Phys. 36 , 3 (1964).
- [8] C. J. Goorter, Arch. Teyler, 7, 387 (1933).
- [9] W. Meissner e R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933).
- [10] K. Mendelssohn, Rev. Mod. Phys. 36, 7 (1964).
- [11] F. e H. London, Proc. Roy. Soc. (London) A149, 71 (1935).
- [12] H. London, Proc. Roy. Soc. (London) A176, 522 (1940).
- [13] D. Shoenberg, Proc. Roy. Soc. (London) A175, 49 (1940).

- [14] J. G. Daunt, K Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. (London) A185, 225 (1946).
- [15] V. L. Ginzburg e L. D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 20, 1064 (1950).
- [16] A. B. Pippard, Proc. Roy. Soc. (London) A216, 547 (1953).
- [17] M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity", capítulo 9, McGrall Hill, New York (1996).
- [18] P. G. De Gennes, "Superconductivity of Metal and Alloys", capítulo 2, W. A. Benjamim, New York (1966).
- [19] L. N. Cooper, Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
- [20] H. Frohlich, Phys. Rev. 79, 245 (1950).
- [21] J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [22] A. A. Abrikosov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 32, 1442 (1957).
- [23] L. P. Gor'kov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. 36, 1918 (1959)
- [24] B. D. Josephson, Phys. Lett. 1, 251 (1962).
- [25] J. G. Bednorz e K. A. Müller, Z. Phys. B - Condensed Matter 64, 189 (1986).
- [26] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987); S. Hikami, T. Hirai, S. Kagoshima, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L314 (1987); Z. X. Zhao, L. Q. Chen, Q. S. Yang, Y. Z. Huang, G. G. Chen, R. M Tang, G. Liu, Y. M. Ni, C. G. Cui, L. Chen, L. Z. Wang, S. Q. Guo, S. L. Li, J. Q. Bi, C. Q. Wang, Kexue Tongbao 32, 1098 (1987).
- [27] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, K. Togano, H. Kumakura, M. Uehara, S. Ikeda, K. Ogawa, S. Horiuchi, Y. Matsui, Physica C 153, 602 (1988).
- [28] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, Nature 332, 55 (1988). Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, Nature 332, 138 (1988). Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C.

- Almasan, J. Estrada, T. Datta, R. J. Matson, Phys. Rev. Lett. 60, 937 (1988). R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El Ali, A. M. Hermann Phys. Rev. Lett. 60, 1657 (1988)
- [29] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, R. H. Ott, Nature 363, 56 (1993). Z. Iqbal, T. Datta, D. Kirven, A. Lungu, J. C. Barry, F. J. Owens, A. G. Rinzler, D. Yang, F. Reidinger, Phys. Rev. B 49, 12322 (1994). M. Hirabayashi, K. Tokiwa, M. Tokumoto, H. Iharal, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L1206 (1993).
- [30] H. S. Grgeenside, E. I. Blount e C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. 46, 49 (1981); H. Eisaki, H. Takagi, R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, K. Mizuhashi, J. O. Lee, S. Uchida, Phys. Rev. B 50, 647 (1994).
- [31] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi e O. Millo, Phys. Rev. B 55, R3374 (1997).
- [32] L. Bauernfeind, W. Widder e H.F. Braun, Physica C 254, 151 (1995).
- [33] J. H. Schon, Ch. Kloc e B. Batlogg, Nature 408, 549 (2000).
- [34] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zentani, J. Akimitsu, Nature 410, 63 (2001).
- [35] T. Jarlborg, Physica C 385, 513 (2003).
- [36] : H. F. Fong, P. Bourges, Y. Sidis, L. P. Regnault, J. Bossy, A. Ivanov, D. L. Milius, I. A. Aksay, B. Keimer, Phys. Rev. Lett. 82, 1939 (1999). M.-H. Julien¹, T. Fehér, M. Horvatic¹, C. Berthier, O. N. Bakharev, P. Ségransan, G. Collin, and J.-F. Marucco. Phys. Rev. Lett. 84, 3422 (2000). H. S. Grgeenside, E. I. Blount, C. M. Varma, Phys. Rev. Lett. 46, 49 (1981).
- [37] R. Singh, R. Lal, U. C. preti, D. K. Suri, A. V. Narlikar, V. P. S. Awana, J. A. Aguiar, M. Shahabuddin, Phys. Rev. B 55, 1216 (1997)
- [38] Patrick A. Lee e T. V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. 57, 287(1985)

- [39] W. E. Lawrence, S. Doniach, *Proceeding of Low Temperature Physics*, edited by E. Kando, Tokyo, 36 (1971).
- [40] *Proceedings da M2S-HTSC VII*, Rio de Janeiro (2003), a ser publicado na *Physica C*(2004).
- [41] Takaaki Yagi, Mikihiro Domom, Yoshitocshi Okajima e Kazuhiko Yamaya, *Physica C* 173, 453 (1991).
- [42] E. M. Ferreira, J. A. Aguiar, J. M. Ferreira, *PHYSICA C*, 349 ,235 (2001).
- [43] J. A. Aguiar, A. S. Ramos, L. R. E. Cabral, M. V. Barbosa, V. P. S. Awana, J. M. Ferreira, A. C. Pavao, E. Chavira, E. Z Kurmaev, *Journal of Phys.-Cond. matter* 8 (49), 10545 (1996).
- [44] D. A. L. Tellez, E. Montarroyos, Y. P. Yadava , J. M. Ferreira, J. A. Aguiar, *Physica C* 341, 449 (2000).
- [45] Y. M. Yarmoshenko, V. A. Trofimova, V. E. Dolgih, M. A. Korotin, E. Z. Kurmaev, J. A. Aguiar, J. M. Ferreira, A. C. Pavão, *Journal of Physics-condensed Matter* 7 (1), 213 (1995).
- [46] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida e J. C. Davis, *Nature* 403, 746 (2000).
- [47] E. W. Hudson, K. M. Lang, V. Madhavan, S. H. Pan, H. Eisaki, S. Uchida, J. C. Davis, *Nature* 411, 920 (2001).
- [48] M. -H. Julien, T. Fehér, M. Berthier, O. N. Barkharev, P. Ségransan, G. Collin e J. -F. Marucco, *Phys. Rev. Lett.* 84, 3422 (2000).
- [49] X L Qi e Z Y Weng, *cond mat/0405664*.
- [50] W.T. Fu, H. W. Zandbergen, C. J. Vanderbeek, L. J. Dejongh, *Physica C* 156, 133 (1988).
- [51] D. M. De Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, H. A. M. Van Hal, H. Verweij, A. H. Carim, H. C. A. Smoorenburg, *Physica C* 156, 126 (1988).

- [52] J. M. S. Skakle e A. R. West, *Physica C* 220,187 (1994).
- [53] C. L. S. Lima, P. B. Silva, E. Montarroyos, Y. P. Yadava, J. A. Aguiar, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 13, 3155 (2003).
- [54] J. A. Aguiar, C. L. S. Lima, Y. P. Yadava, D. A. L. Tellez, J. M. Ferreira, E. Montarroyos, *Physica C* 341, 593 (2000).
- [55] J. A. Aguiar, C. L. S. Lima, Y. P. Yadava, R. F. Jardim, E. Montarroyos, J. M. Ferreira, *Physica C* 354, 363 (2001).
- [56] Candida Silva. Measurement and interpretation of ac susceptibility and loss in High T_c superconductors. Phd Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgg, Pennsylvania, september (1997).
- [57] David Arsenio Landinez Tellez, Estudo das propriedades supercondutoras e estruturais em cerâmicas tipo perovskita. Tese de doutorado, Departamento de Física - Universidade Federal de Pernambuco, março 1999.
- [58] M. V. Ramalho, C. Torrón, Félix Vidal, *Physica C* 230, 97 (1994).
- [59] J. D. Jackson, *Classical Eletrodynamics*, ed. by John Wiley, Chap. 6.
- [60] Stanley Engelsberg, *Physica C* 216, 124 (1923).
- [61] V.P.S. Awana e A. V. Narlikar, *Mod. Phys. Lett. B* 15, 415 (2001)