

EFEITOS DA SUBSTITUIÇÃO DO Cu POR Mn NO

COMPOSTO $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

RENATO DE FIGUEIREDO JARDIM

Orientador: Prof. Dr. SERGIO GAMA

Trabalho apresentado ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" para a obtenção do título
de Doutor em Física.

Campinas - São Paulo - Brasil

Novembro de 1989

*Exemplar
comprado à pedido final
do Sr. de Figueiredo Jardim e aprovado pela comissão
de Figueiredo Jardim e aprovado pela comissão
juliana.*

10/1/90

[Signature]

BIBLIOTECA CENTRAL

CLASSIF.
AUT.
V.
TOMBO BCL. 11824

I. FÍSICA - UNICAMP	
n.º cart. T/UNICAMP	P/D
n.º s. 3284e	
cc. _____	v. _____
n.º tombo 110919	ID1766

770

CM 000186609

DEDICATÓRIA

A Sueli e ao Pedro,

Que continuam me sustentando

RESUMO

Amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15$ e $0,20$, foram sinterizadas às temperaturas de $950^\circ, 970^\circ$ e 1020°C . As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, metalografia óptica, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética. Supercondutividade ao redor de 92 K foi observada para todas as amostras. O limite de solubilidade do Mn no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é muito baixo, menor que $x = 0,005$. Isto implica em precipitação de fases adicionais não supercondutoras e de estequiometrias Y_2BaCuO_5 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$. A precipitação destas fases altera substancialmente a microestrutura dos compostos, fato este observado principalmente na série de 970°C . Para esta série foi observada uma anomalia induzida pela microestrutura nas propriedades de transporte de calor.

ABSTRACT

Samples of the compounds $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15$ e $0,20$, were sintered at $950^\circ, 970^\circ$ e 1020°C . These samples were characterized by X-ray diffraction, optical metallography, electrical resistivity and magnetic susceptibility. Superconductivity around 92 K was observed for all samples. The $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ solubility limit for Mn is very small, less than $x = 0,005$. This fact means precipitation of non-superconducting additional phases, whose stoichiometry were identified as Y_2BaCuO_5 and $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$. The presence of this phases changes substancially the microstructures of the samples. This effect being greater for the samples sintered at 970°C . For this series of samples it was observed an anomaly in the thermal transport properties induced by the microstructural modifications.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Sergio Gama pela orientação, compreensão, discussões e ensinamentos que este trabalho mereceu. Ao seu bom humor e vasto conhecimento em ciência dos materiais.

Aos professores O. F. de Lima, I. Torriani, S. Moehlecke, F. L. A. Machado, G. G. Cabrera, C. Rettori, G. Barberis, L. P. Cardoso, E. A. Pinheiro, F. Galembeck, D. G. Pinatti e B. Laks, pelas discussões pertinentes.

Ao professor A. Paduan-Filho e S. Zacarelli pela ajuda nas medidas de susceptibilidade magnética, efetuadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Ao André e Mauro Otero pela ajuda nos difratogramas efetuados na FTI - CEMAR.

Ao professor A. C. Ribeiro pelas análises utilizando microsonda eletrônica quantitativa.

Aos professores G. G. Cabrera pelas proveitosas discussões das teorias e S. Moehlecke por ter dado significado físico para muitos dos nossos resultados experimentais.

Ao Cabral e Miguel, pelas discussões do cotidiano.

Ao Walter, Orival, Célia, Carmem e João, pelo suporte técnico.

A Cleuzinha, pelo excelente trabalho de ceramografia.

Aos nossos colaboradores, J. H. Castilho, P. A. Venegas, G. Barberis, C. Rettori, D. Davidov, I. Felner, O. F. de Lima, I. Torriani, A. Paduan-Filho, S. Zacarelli, C. C. Becerra, A. C. Bento, F. L. A. Machado, E. A. Pinheiro, F. Gallemebeck, E. C. Silva, H. Vargas, R. N. Mesquita, L. Bizaio e M. A. Fernandes de Lima.

Ao M. S. Torikachvilli e M. W. McElfresh, pelas medidas de magnetização utilizando SQUID.

Ao Roberto Carlos (Tinguinha) e todo o pessoal do desenho da FTI-Lorena, pelos desenhos e gráficos.

A todo o pessoal do laboratório de Baixas Temperaturas: Alexandre, Marcelinho, Marcos, Marcinho, Cané, João Paulo, Solon, Elis e Reiko, pelo agradável convívio.

A FAPESP, PIRELLI e FTI-CEMAR (Lorena), pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos, Jefferson (Kalunga), Augusto (Carecone), Domingos (Bolinha) e Beth (Balanço), pelo suporte logístico.

A minha garganta, que se comportou relativamente bem neste período todo.

Ao Pedro e Sueli, pelo suporte emocional.

PRÓLOGO

.....Que o livro fosse inadequado, cheio de defeitos, mau, terrível, segundo a opinião deles, era muito natural. Para principiar, eu tentava uma aventura na qual um homem de gênio só se lança no fim de carreira. Eu queria ter a palavra final quando estava apenas no começo. Era absurdo e patético. Fracasso esmagador, mas que me fez correr Ferro na medula e Enxôfre no sangue. Pelo menos eu sabia que era um fracasso. Hoje, quando penso nas circunstâncias em que escrevi este livro, quando penso na matéria transbordante à qual tentei dar forma, quando penso naquilo que eu esperava abarcar dum só golpe, dou uma pancadinha amigável em minhas costas e fico em paz. Estou orgulhoso deste fracasso tão grande, tão miserável; se eu tivesse triunfado, seria, certamente, um enorme monstro.....

Henry Miller

Quiet Days in Clichy

ÍNDICE

	Página
1- Breve Histórico da Supercondutividade	01
1.1- Óxidos Supercondutores	03
Referências	05
2- Propriedades do Óxido Supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	07
2.1- Preparação de Amostras, Caracterização	07
2.2- Relações de Fases no Sistema Y-Ba-Cu-O	23
2.3- Estrutura Cristalina e Outras	26
Propriedades Estruturais	
2.4- Defeitos, Anisotropias e Substituições	48
em $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	
Referências	63
3- Propriedades Magnéticas e de Transporte	71
3.1- Magnetização e Susceptibilidade Magnética	71
3.2- Propriedades de Transporte	80
3.2.1- Resistividade e Densidade de Corrente	83
3.2.2- Condutividade Térmica	88
Referências	91
4- Teorias Envolvidas na Elucidação do Fenômeno	96
4.1- Teoria de BCS	96
4.2- Mecanismos de Acoplamento	103
4.2.1- Fônons	103
4.2.2- Plasmons	106
4.2.3- Excitons	106
4.3- O Estado RVB	108
4.4- Modelos Tipos Hubbard Incluindo Oxigênio	116
Referências	118

5- Algumas Considerações e as Questões Abertas	124
6- Os Objetivos Iniciais Deste Trabalho	130
Referências	132
7- Preparação de Amostras e Técnicas Experimentais Utilizadas	133
7.1- Preparação de Amostras	133
7.2- Técnicas Experimentais Utilizadas	135
Referências	141
8- Resultados Experimentais	142
8.1- Série de 950 °C	143
8.2- Série de 970 °C	174
8.3- Série de 1020 °C	208
8.4- Limite de Solubilidade	223
8.5- Discussão dos Resultados	239
Referências	261
9- Conclusão	267

1 - Breve Histórico da Supercondutividade

Em 1908 H. Kamerlingh Onnes iniciou trabalhos no campo de física de baixas temperaturas ao liquefazer o Hélio em seu laboratório situado na cidade de Leiden, na Holanda. Três anos mais tarde, portanto em 1911, ele descobriu que abaixo de 4,15 K a resistividade do Mercúrio, obtida por medidas DC em função da temperatura, caía a zero. Começava neste experimento a hoje tão conhecida área da física da matéria condensada e fenômenos críticos chamada supercondutividade. Um ano depois, o próprio Onnes fazendo experimentos de resistividade elétrica no estado supercondutor do Mercúrio, sob a influência de um forte campo magnético axial aplicado a amostra, observou que para valores de campo superiores a um dado valor H_c , a resistividade do elemento se reestabelecia ao seu valor encontrado no estado normal. Com o passar dos anos, o efeito da supercondutividade foi encontrado em outros metais como o Chumbo, $T_c = 7,2$ K, e o Nióbio, $T_c = 9,2$ K.

Durante muitos anos o fenômeno da supercondutividade foi atribuído exclusivamente ao estado de resistividade nula de um certo elemento. Depois de um intervalo de tempo suficientemente longo os físicos tiveram ciência de que um segundo efeito estava associado ao estado supercondutor. Este efeito, chamado de diamagnetismo perfeito, foi encontrado por Meissner e Ochsenfeld quando

estes submeteram uma esfera metálica abaixo de sua temperatura de transição supercondutora a campo magnético e observaram que o fluxo magnético era excluído do material. Esta observação experimental estimulou os irmãos London a proporem uma equação que explicasse o efeito observado por Meissner e, contudo, predizesse o comprimento de penetração λ , conceito nascido na teoria de London, que é uma medida de quanto o fluxo de um campo magnético estático aplicado penetra em um supercondutor.¹ Um outro avanço na teoria da supercondutividade ocorreu em 1950 com a teoria de transição de fases (teoria de campo médio) de Ginsburg-Landau, a qual descreveu o fenômeno em termos de um parâmetro de ordem e forneceu suporte para as equações de London. Ambas as teorias citadas apresentam a característica de serem macroscópicas.

Também em 1950 o efeito isotópico, mostrado pelo fato de que a temperatura crítica supercondutora decresce quando a média da massa isotópica do composto aumenta, foi prevista teoricamente por Frölich² e descoberta experimentalmente por Maxwell.³ Este efeito fornece suporte para a hipótese da interação electron-fônon, ou o chamado mecanismo fonônico da supercondutividade. O entendimento teórico da natureza do fenômeno da supercondutividade para metais e ligas é fundamentado na teoria microscópica BCS, a qual foi proposta por Bardeen, Cooper e Schrieffer em 1957.⁴ Nesta teoria se evidencia a formação de pares ligados de electrons que

transportam as chamadas supercorrentes.

Os resultados de Ginzburg-Landau e London não apresentam contradições em relação ao formalismo BCS. Muitas das recentes teorias desenvolvidas para a explicação do fenômeno da supercondutividade nos óxidos supercondutores apresentando altas temperaturas críticas, utilizam, sob distintas abordagens, o formalismo BCS.

Um maior esclarecimento do "status" da área de supercondutividade até 1970 está sintetizado em um trabalho de dois volumes de Parks.⁵ Esta pode ser uma referência básica para a compreensão das propriedades dos agora chamados velhos supercondutores. Porém, algumas descobertas recentes, como os sistemas de Fermions pesados, ainda não apresentam uma literatura unificada.

1.1- Óxidos Supercondutores

A grande corrida por novos óxidos supercondutores surgiu em meados de 1986 com a publicação de um artigo de Bednorz e Müller.⁶ Neste artigo, intitulado "Possible High T_c Superconductivity in the La-Ba-Cu-O System", os autores creditavam ao sistema óxido acima referido supercondutividade acima de 30 K. Nada seria tão anormal se um esforço concentrado de vários grupos em todo o mundo, durante aproximadamente 20 anos (1954 - 1973), foi responsável por um aumento de temperatura crítica

supercondutora de aproximadamente 5 K (de 18,1 K, associado ao composto Nb_3Sn à 23,2 K, associado ao composto Nb_3Ge). O referido artigo introduzia um salto de aproximadamente 50% na magnitude de T_c com relação ao antigo recorde. É interessante ressaltar que no mesmo ano, um artigo de Dew-Hughes⁷, fazia previsões sobre a possível propriedade supercondutora no intermetálico Nb_3Si a 25 K.

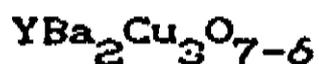
A partir da confirmação dos resultados de Bednorz e Müller, obtidos por Takagi e seus colaboradores,⁸ pesquisadores de todo o mundo começaram a enfrentar o problema e, com isto, a temperatura crítica supercondutora cresceu rapidamente. Entre o final de 1986 e o início de 1987 o sistema La-Sr-Cu-O foi desenvolvido e apresentou temperatura crítica, a pressão atmosférica, ao redor de 40 K⁹⁻¹¹ e acima de 50 K sob alta pressão.¹² Pouco tempo depois, o composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, pertencente ao sistema Y-Ba-Cu-O apresentou supercondutividade acima de 90 K.^{13,14} Passado quase um ano, sistemas contendo Bi-Sr-Ca-Cu-O¹⁵⁻¹⁷ e Tl-Ba-Ca-Cu-O¹⁸⁻²⁰ aumentaram T_c para valores de três dígitos (110 K e 125 K, respectivamente). Até a presente data nós não temos informações de maiores T_c 's que os reportados aqui, entretanto diversos grupos em todo o mundo certamente andam procurando por isto.

REFERÊNCIAS

- 1- F. London, Superfluids, Vol. 1, Dover, N Y, 64 (1961).
- 2- H. Fröhlich, Phys. Rev. 79, 845 (1950).
- 3- E. Maxwell, Phys. Rev. 78, 477 (1950).
- 4- J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 5- R. D. Parks, Superconductivity, Vols. 1 e 2, Marcel Dekker, New York (1969).
- 6- J. G. Bednorz e K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- 7- D. Dew-Hughes, Cryogenics 26, 660 (1986).
- 8- H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa e T. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L123 (1986).
- 9- R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Rameika, E. A. Rietman, S. Zahurak, e G. P. Espinosa, Phys. Rev. Lett. 58, 1676 (1987).
- 10- H. Takagi, S. I. Uchida, K. Kitazawa e S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1 (1987).
- 11- J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull e T. H. Gebale, Science 235, 1373 (1987).
- 12- C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao e Z. J. Huang, Science 235, 567 (1987).
- 13- M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang e C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).

- 14- Z. Zhao, L. Chen, Q. Yang, Y. Huang, G. Chen, R. Tang, G. Liu, C. Cui, L. Chen, L. Wang, S. Guo, S. Li e J. Bi, publicado em Kexue, Tongbao (1987).
- 15- C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang e Y. Y. Xue, Phys. Rev. Lett. 60, 941 (1988).
- 16- H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi e T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27, L209 (1988).
- 17- L. Gao, Z. J. Huang, R. L. Meng, P. H. Hor, J. Bechtold, Y. Y. Sun, C. W. Chu, Z. Z. Sheng e A. M. Hermann, Nature 332, 623 (1988).
- 18- R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, R. L. Ross, C. G. Hadjidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El Ali e A. M. Hermann, Phys. Rev. Lett. 60, 1657 (1988).
- 19- Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta e R. J. Matson, Phys. Rev. Lett. 60, 937 (1988).
- 20- Z. Z. Sheng e A. M. Hermann, Nature 332, 55 (1988).

2- Propriedades do Óxido Supercondutor



Como mencionado na secção anterior, a quantidade de óxidos que apresentam o fenómeno da supercondutividade em altas temperaturas é grande. Nesta secção abordaremos as diversas propriedades destes materiais, porém vamos nos concentrar no composto pertencente ao diagrama de fase Y-Ba-Cu-O, de estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, que é o composto que foi estudado por nós neste trabalho. Para que esta abordagem seja possível, é necessário uma divisão entre as diversas propriedades e efeitos observados no referido composto. A seguir vamos comentar alguns destes efeitos e propriedades, começando pela preparação das amostras.

2.1- Preparação de Amostras Policristalinas

Amostras de óxidos supercondutores compostos de Y-Ba-Cu-O com pureza suficiente para exibir estado de resistividade nula ou para demonstrar o efeito de levitação¹ não são difíceis de serem fabricadas. Particularmente, nós acreditamos que este seja um fator muito importante na crescente curiosidade nestes materiais. Entretanto, deve ser mencionado que a

preparação destas amostras envolve alguns cuidados, uma vez que o procedimento requer temperaturas relativamente altas, $\cong 950^{\circ}\text{C}$ e atmosfera oxidante.

As propriedades destes óxidos são muito sensíveis ao método de preparação e tratamento térmico das amostras. Amostras multifases apresentando pequenas frações de fase supercondutora² podem ser produzidas utilizando-se técnicas rudimentares, mas amostras apresentando pequenas concentrações de fases não supercondutoras necessitam de cuidados especiais com relação 1) ao controle estequiométrico dos materiais iniciais; 2) à temperatura de sinterização; 3) à concentração de oxigênio e 4) aos ciclos de sinterização. A relação final entre os diversos cátions é de fundamental importância para a produção de boas amostras, enquanto o controle do teor final de oxigênio deve carregar igual preocupação. Em geral, amostras policristalinas são as mais fáceis de serem preparadas, e muitos dos trabalhos reportados na literatura foram desenvolvidos com estes materiais. Entretanto, é evidente que os trabalhos de maior significado são aqueles em que os resultados são obtidos através de amostras monocristalinas e filmes finos.

O início desta secção tratará os métodos mais significativos de preparação de amostras policristalinas de uma maneira geral. Para estas discussões serem mais consistentes, apresentaremos, as relações de fase no diagrama Y-Ba-Cu-O.

Amostras policristalinas são obtidas basicamente por

três métodos distintos: reação de difusão no estado sólido, processo sol-gel e coprecipitação.³ O método mais amplamente utilizado é o da reação de difusão no estado sólido. O método consiste na mistura estequiométrica dos cátions metálicos provenientes de óxidos, carbonatos, nitratos, etc, seguido da calcinação e sinterização em atmosfera oxidante. A utilização de carbonatos, nitratos, oxalatos, etc, está associada ao elemento alcalino terroso (Ca, Sr e Ba), pois seus óxidos não são estáveis à temperatura ambiente. A calcinação abriga, de uma maneira geral, dois mecanismos fundamentais no processo: a transformação de carbonatos, nitratos, oxalatos, etc, em óxidos e, simultaneamente, o início do processo de difusão para a formação do composto requerido. Para o composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, em geral os precursores são a itria (Y_2O_3), o carbonato de Bário ($BaCO_3$) e o óxido de Cobre (CuO), a reação de calcinação é gerenciada pelo carbonato de Bário e, sendo assim sua temperatura deve ser ao redor de $900^\circ C$ e com intervalo de tempo de aproximadamente 1 dia. Estes parâmetros são necessários por causa da alta temperatura de decomposição do carbonato de Bário em óxido, obedecendo as seguintes reações:



com formação do óxido e saída do CO_2 . Na equação (2) a

temperatura para que a reação tenha início é de aproximadamente 830°C. Para este particular precursor, o início do processo de sinterização ocorre simultaneamente com a calcinação à temperatura de 900°C, pois esta temperatura é suficientemente alta para promover a formação e sinterização do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Para os materiais obtidos por outros precursores a temperatura de calcinação deve ser norteadada pelas temperaturas de transformações do referido precursor. Vamos ao exemplo do nitrato de Bário, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Sua temperatura de calcinação deve ser estimada através da sua temperatura de fusão que é de aproximadamente 600°C. Para este precursor, o processo de calcinação consiste apenas e unicamente da transformação do nitrato em óxido, uma vez que a calcinação é feita em 600°C e, para esta temperatura, a cinética de formação por reação no estado sólido do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é praticamente desprezível.

Após a calcinação e reação, a mistura é pulverizada, prensada e então o processo de sinterização do composto pode ser iniciado. Sendo assim, o corpo prensado é levado ao forno e sua temperatura é elevada até 950°C em atmosfera oxidante. Após intervalos de tempo da ordem de 1 dia a temperatura do forno é abaixada até a ambiente de maneira lenta ($\cong 50^\circ\text{C}/\text{hora}$). Para a produção de boas amostras, isto é, de amostras onde o material final é praticamente estequiométrico, de fase única e homogêneo, são feitas várias repetições do processo descrito acima. Sob o ponto de vista de processamento cerâmico, as

propriedades do material final dependem de diversos fatores que são a distribuição de tamanho de grãos inicial, densidade do corpo de prova, temperatura de sinterização, intervalo de tempo de sinterização, tipo de prensagem (uniaxial ou isostática), etc. Existem algumas variantes deste procedimento descrito acima apresentando etapas diferentes das mencionadas aqui, porém o procedimento usual, consistindo de calcinação-moagem-sinterização é preservado em todos eles. 4-10

Os métodos alternativos para produção de amostras policristalinas apresentam uma série de vantagens em relação ao descrito acima. Como citado anteriormente, o produto final depende fortemente das propriedades do(s) precursor(es), sendo assim, no processo da reação de difusão no estado sólido a larga distribuição de tamanho de partículas, além do excessivo tamanho médio destas, dificulta a difusão isotrópica dos elementos no processo de sinterização. O resultado líquido deste fato faz com que os intervalos de tempo de sinterização sejam extensos, para a produção de amostras homogêneas e confiáveis. Um outro agravante é o quase impossível controle sobre a evolução microestrutural do composto.

Uma terceira observação pertinente está relacionada com impurezas químicas que são trazidas dos precursores e que permanecem no composto final.

Uma diferença fundamental entre o processo de difusão-reação e os processos de sol-gel e coprecipitação

reside no fato de que estes últimos são processos químicos, onde os parâmetros envolvidos diferem substancialmente daqueles descritos no procedimento convencional. Por serem químicos, entretanto, apresentam a conveniência de admitirem, em princípio, a mistura dos cátions metálicos desejados a nível atômico, em partículas extremamente menores que as do método convencional, e tudo isto ocorrendo a temperaturas não superiores a 100°C. Sob o ponto de vista de processamento cerâmico estas características são muito importantes no controle do processo de desenvolvimento microestrutural, como tamanho de grãos, densidade, etc, sendo assim, desejadas pela maioria dos pesquisadores que trabalham com cerâmicas avançadas. Uma outra característica importante está associada a essência dos métodos químicos em geral. Eles são seletivos aos estados de valência dos elementos da tabela periódica, ou seja, possíveis impurezas nos precursores apresentando estado de valência diferente do elemento desejado, em princípio, não participam da reação química e ficam em solução. Este fato proporciona produtos "limpos", ou seja, com baixo teor de impurezas químicas. A seguir daremos uma pequena abordagem do processo de sol-gel e discutiremos com mais detalhes, apresentando resultados experimentais, o método da coprecipitação de oxalatos.

A técnica conhecida por sol-gel produz o material precursor do composto através de uma solução aquosa contendo as proporções desejadas dos cátions metálicos

Y^{3+} , Cu^{2+} e Ba^{2+} na forma de nitratos. Esta solução é transformada em uma emulsão através da adição de um composto orgânico, gerando uma fase orgânica contendo a razão procurada dos metais. Esta fase é transformada para o estado gel através da adição de uma amina primária, em geral de peso molecular alto, a qual extrai o ácido nítrico do composto. A etapa final consiste em calcinar o precursor em temperaturas de até $500^{\circ}C$ para a obtenção do produto. Este processo foi inicialmente aplicado na produção de óxidos de base La, e o desenvolvimento do método para os compostos $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ apresentou resultados satisfatórios.^{3,11}

O método da coprecipitação para a produção de óxidos supercondutores, como os dois métodos citados anteriormente, resulta em um precursor que deve ser calcinado e sinterizado para a obtenção do óxido esperado. Ele é fundamentado na decomposição de sais metálicos em meios ácidos ou básicos conhecidos e subsequente coprecipitação dos respectivos cátions metálicos na relação estequiométrica desejada. Existe uma série de alternativas para o processo de coprecipitação dependendo fundamentalmente do agente precipitante, ou seja, do ácido empregado no processo. Quando da utilização do ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), espera-se que o precipitado seja um oxalato misto dos metais envolvidos (Y, Ba e Cu) e nas proporções adequadas [$YBa_2Cu_3(C_2O_4)_{6,5}$]. Este oxalato é então calcinado, onde existe a perda preferencial de CO e CO_2 e conseqüente

transformação em óxido, e, depois de moído e prensado, o material é sinterizado.

O nosso trabalho com precipitação ainda está em andamento, porém já obtivemos resultados suficientes para uma discussão do processo. Apesar de estarmos trabalhando com três sistemas diferentes, La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O e Bi-Sr-Ca-Cu-O, vamos discutir com mais detalhes os resultados do sistema Y-Ba-Cu-O.

O procedimento que temos utilizado pode ser esquematizado como mostrado na figura 1. Quantidades estequiométricas de nitrato de Cobre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ de pureza 99,97, nitrato de Ítrio $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ de pureza 99,99 e nitrato anidro de Bário $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ de pureza 99,9, na proporção metálica (Y:2Ba:3Cu), são separadamente dissolvidos em solução aquosa 10%. Cabe salientar que os nitratos mencionados aqui são solúveis em H_2O . Sendo assim, as três soluções são despejadas simultaneamente em um único recipiente. Paralelamente, uma solução aquosa contendo ácido oxálico $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$, em geral não superior a 10%, é preparada segundo as necessidades do experimento. Uma primeira variável desta solução é a proporção do ânion oxalato $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ em relação aos cátions metálicos presentes na solução contendo os três metais. Em geral, a proporção de ânion oxalato, que basicamente atua como agente precipitante, é superior a proporção estequiométrica dos cátions metálicos, ou seja, em geral deve existir excesso de precipitante.

Solução
contendo $1Y^{3+}$

Solução
contendo $2Ba^{2+}$

Solução
contendo $3Cu^{2+}$

Mistura das Soluções

Solução de $C_2O_4^{2-}$
com pH definido

Adição lenta da Solução
de $C_2O_4^{2-}$ sob agitação

Repouso por 1 hora

Filtragem a vácuo e
lavagem com o agente
precipitante diluído

Secagem em estufa
 $140^{\circ}C$ - 12 horas

Pulverização da amostra

Calcinação ao ar
 $930^{\circ}C$ - 8 horas

Pulverização e peneiramento
(425 Mesh)

Prensagem

Sinterização em O_2
 $930^{\circ}C$ - 50 horas

Figura 1- Desenho esquemático das etapas efetuadas na produção de óxidos supercondutores por coprecipitação.

Este procedimento é efetuado para que não haja falta de ânions para a possível formação do oxalato. Um outro parâmetro fundamental desta solução é o seu pH, ou seja, sua concentração hidrogeniônica. O pH controla a formação conjunta ou individual do(s) oxalato(s) envolvido(s), pois cada elemento metálico apresenta uma faixa distinta de valores de pH onde a reação de formação do oxalato se concretiza. Na sequência, portanto, uma solução contendo ácido oxálico em excesso e apresentando um determinado pH controlado por adição de carbonato de Amônio, é adicionada à mistura contendo os três cátions metálicos. Em geral, esta solução está sob agitação mecânica ou ultra-sônica, e pode também estar a uma dada temperatura T. A reação de coprecipitação é rápida e pode ser observada a olho nú. Existe a deposição no fundo do bequer de um pó de coloração azul, podendo ser de um azul bem claro até tonalidades mais fortes, dependendo dos parâmetros envolvidos no processo. A solução é filtrada para a separação do precipitado, e dependendo da especificação do filtro já é possível ter uma idéia do tamanho máximo de grãos envolvidos. O precipitado é lavado com o líquido da solução diluído em H₂O. Em seguida o precipitado é levado para secagem (140°C) em mufla, calcinado, moído, prensado e sinterizado, como nos métodos descritos anteriormente.

O nosso trabalho em coprecipitação ainda consiste em determinar quais conjuntos de parâmetros citados acima otimizam a precipitação estequiométrica dos cátions

metálicos para que o óxido resultante seja $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e de fase única. Sendo assim, vamos ao procedimento que efetuamos e aos resultados experimentais.

Dentro do objetivo listado acima, nós estudamos a coprecipitação do oxalato precursor do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ através da fixação dos parâmetros característicos das soluções envolvendo os sais iniciais e variação dos parâmetros da solução do agente precipitante. Em particular, foram variados o pH e o excesso de agente precipitante na solução. O conjunto de análises efetuadas para a obtenção das conclusões foram divididos em dois grupos. O primeiro, que parece ser no momento o mais interessante, apresenta como objetivo a caracterização mais geral possível do processo, envolvendo a caracterização do líquido sobrenadante e do material precipitado. Um segundo grupo apresenta os resultados apenas das caracterizações supercondutoras e já foram publicados na literatura.^{12,13} Vamos nos ater às caracterizações referidas ao primeiro grupo.

a) Análise Química

Foi realizada análise do líquido sobrenadante da solução final através de espectrometria de absorção atômica, para a determinação da quantidade dos metais envolvidos que não participaram do processo de coprecipitação e, portanto, ficaram em solução. Definida a proporção dos metais no líquido sobrenadante, e apresentando resultados muito próximos de Y:2Ba:3Cu, certamente a estequiometria do composto é obtida. Em caso

contrário, dependendo naturalmente da proporção encontrada, pode-se inferir sobre as possíveis fases presentes no material sinterizado, conhecido que é o diagrama de fase ternário $YO_{1,5}$ -BaO-CuO. Os resultados de absorção atômica fornecem o rendimento da reação de cada metal com o agente precipitante.

b) Difração de Raios-X

Difração de raios-X do precipitado com o objetivo de se determinar sua constituição, ou seja, se o precipitado é um oxalato misto ou uma mistura de oxalatos. Para o material sinterizado a caracterização cristalina fornece a informação se houve ou não a formação do composto desejado ou a presença de possíveis fases adicionais, confirmando ou não as determinações analíticas das medidas de absorção atômica.

Um estudo inicial foi efetuado em cada precursor (nitrato) através de uma titulação simples. Esta titulação fornece informações sobre a variação do pH na solução contendo o nitrato em função do volume de oxalato adicionado. Estes Resultados mostraram que as precipitações do Cu e Y começam a ocorrer em meios ácidos (pH ao redor de 4), enquanto a do Ba requer meios básicos (pH ao redor de 8). Sendo assim, foi conveniente trabalharmos com uma solução de ácido oxálico com pH ao redor de 8, onde garantiríamos a precipitação dos três metais. Para isto foi necessário uma adição de carbonato de amônio $[(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O]$ na solução de ácido oxálico para que fosse controlado o pH e este se mantivesse ao

redor do valor 8 para garantir a precipitação dos três metais.

Uma outra informação importante colhida através da titulação foi a de que a precipitação do ítrio, independentemente do pH, se mostrou mais rápida que a dos dois outros metais. Sob o ponto de vista cinético, este resultado revela que a cinética de reação de formação do oxalato de ítrio desfavorece a possível formação de um oxalato misto contendo os outros dois metais.

Uma vez otimizado o pH da solução, foi necessário um estudo da porcentagem de excesso de precipitante para que não só fosse garantida a precipitação dos metais envolvidos, bem como a estequiometria desejada. Para as soluções sob agitação mecânica, bem como por ultra-som, à temperatura ambiente, determinamos que o excesso de precipitante que garante a coprecipitação estequiométrica dos três metais envolvidos é de aproximadamente 80%. Utilizando estes parâmetros, determinados experimentalmente, obtivemos rendimentos de reações de precipitação excelentes e reproduzíveis para os três metais estudados, como pode ser observado na Tabela II-1.

Garantida a estequiometria desejada dos cátions metálicos Y^{3+} , Ba^{2+} e Cu^{2+} , a caracterização por raio-X fornece a informação necessária para que se obtenha a resposta sobre a natureza cristalográfica do precipitado. Como mencionado anteriormente, havia suspeita de que o precipitado fosse uma mistura de oxalatos e não um oxalato misto, devido à alta cinética de reação de

METAL	TIPO DE AGITAÇÃO	EXCESSO DE PRECIPITANTE (%)	RENDIMENTO DA REAÇÃO (%)
	MECANICA	80	99,97
Y	ULTRA-SOM	80	99,92
	ULTRA-SOM	80	99,94
	MECANICA	80	99,72
Ba	ULTRA-SOM	80	99,85
	ULTRA-SOM	80	99,37
	MECANICA	80	99,66
Cu	ULTRA-SOM	80	99,75
	ULTRA-SOM	80	99,89

TABELA II-1- Resultados de rendimento de reação de coprecipitação obtidos por espectrometria de absorção atômica para os metais Y, Ba e Cu.

formação do oxalato de Itrio. Esta suspeita foi comprovada experimentalmente através da análise das reflexões de Bragg e suas respectivas intensidades extraídas de experimentos de raios-X. A presença das reflexões pertencentes à estrutura cúbica do oxalato de Itrio [$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 9 H_2O$], a estrutura hexagonal do oxalato anidro de Bário [BaC_2O_4] e a estrutura também hexagonal do oxalato de Cobre [$CuC_2O_4 \cdot 1/2 H_2O$], observadas nos difratogramas revelam que o precipitado não se apresenta como um oxalato misto, mas sim como uma mistura de oxalatos. Não temos conhecimento de outro trabalho publicado na literatura que evidencie este fato. O difratograma de um precipitado descrito na Tabela II-1 é mostrado na Figura 2, onde as notações Y, Ba e Cu representam as reflexões de maior intensidade para os respectivos oxalatos metálicos.

Mesmo não obtendo a precipitação do oxalato misto ainda estamos estudando este método de produção de precursores para óxidos em geral. Um resultado recente mostra que a produção do precursor do composto antiferromagnético La_2CuO_4 (não apresenta o metal alcalino), em pH abaixo de 1, fornece uma distribuição muito estreita de tamanho de partículas, sendo estas menores que $1 \mu m$. Consideramos este resultado muito importante para o estudo do desenvolvimento microestrutural deste composto.

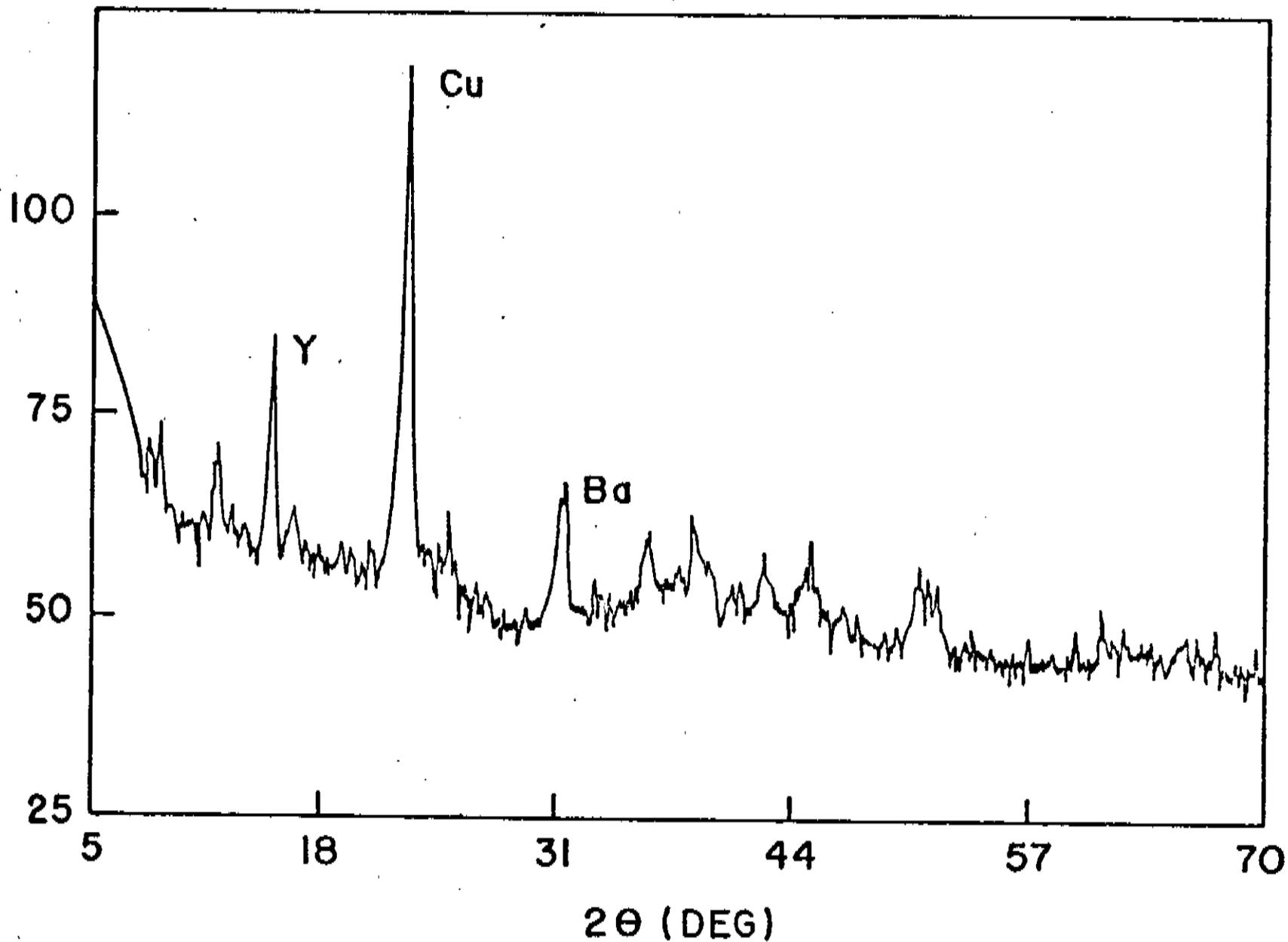


Figura 2- Difratoograma de uma mistura de oxalatos. Os símbolos dos elementos denotam a reflexão mais intensa de seus respectivos oxalatos.

Se por um lado a produção de amostras policristalinas supercondutoras pode ser facilmente efetuada pelo método da reação de difusão no estado sólido, o mesmo não pode ser afirmado de sua característica de ser de fase única. De uma maneira geral, a presença de fases adicionais, àquela responsável pelas propriedades supercondutoras de estequiometria $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, é observada nestas amostras. Dependendo, necessariamente, da quantidade destas fases, suas determinações podem ser obtidas por diversas técnicas distintas, tais como a difratometria de raios-X (acima de aproximadamente 2% atômico do material), metalografia óptica quantitativa (concentrações menores que 0,5% atômico), micro-sonda eletrônica quantitativa (menor que 0,5% atômico), etc. Por outro lado, para o estudo da convivência de fases em uma dada amostra é importante o conhecimento do diagrama de fase dos componentes em equilíbrio termodinâmico. A Figura 3 mostra um corte à temperatura de aproximadamente 950°C no diagrama de fase ternário $YO_{1,5}$ -BaO-CuO. Pode ser observado a presença de diversos compostos estequiométricos estáveis a esta temperatura.¹⁴⁻²¹ Além dos óxidos pertencentes aos vértices do diagrama, Y_2O_3 , BaO e CuO, e seus respectivos compostos binários Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$, $Y_2Cu_2O_5$, $Ba_3Y_4O_9$ e BaY_2O_4 , existem alguns compostos ternários de

estequiometria bem definida como o composto supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_7$ e a chamada fase verde, Y_2BaCuO_5 . Existem alguns outros compostos que já foram reportados na literatura como Ba_3CuO_4 , $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{YBa}_5\text{Cu}_2\text{O}_{8,5+\delta}$, $\text{Y}_3\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{O}_{17,5+\delta}$, etc, entretanto não constam da referida figura por não terem sido confirmadas até o presente.

A necessidade do conhecimento do referido diagrama está associada ao mapeamento pleno dos possíveis campos ou regiões de convivência de fases termodinâmicas estáveis pertencentes ao sistema. Para este particular diagrama ternário nos óxidos, os triângulos mostrados na Figura 3 delimitam um campo ou região onde, qualquer ponto pertencente ao seu interior e que representa uma dada estequiometria, deve apresentar as três fases caracterizadas pelos seus vértices. A proporção destas fases é ditada por uma lei conhecida por lei da alavanca.²²

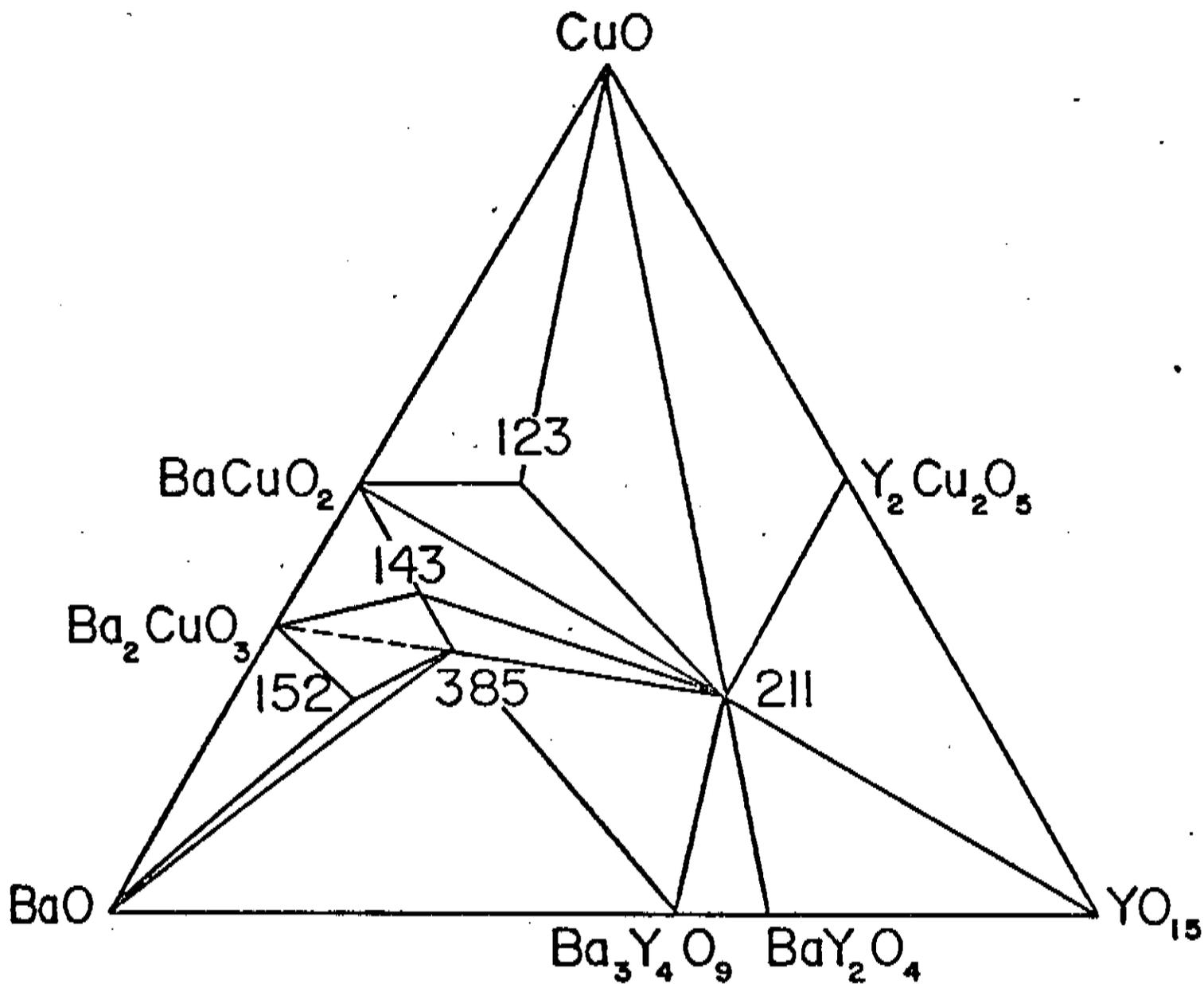


Figura 3- Diagrama de fase ternário YO_{1,5}-BaO-CuO à temperatura de aproximadamente 950°C. A fase verde, Y₂BaCuO₅, a fase supercondutora, YBa₂Cu₃O_{7-δ}, e mais outros três compostos são mostrados no interior do diagrama.

Para se entender convenientemente os mecanismos que conduzem uma classe particular de materiais ao estado supercondutor é necessário conhecer as estruturas cristalinas presentes nos compostos que exibem este fenômeno. A determinação destas estruturas deve ser obtida, em princípio, por estudos em amostras monocristalinas que forneçam as dimensões das células unitárias envolvidas, as posições dos átomos nestas células, suas distribuições de cargas eletrônicas e a possível presença de irregularidades atômicas. Em geral, as técnicas apropriadas para estes estudos são a difratometria de raios-X e de neutrons.

No caso particular destes óxidos que exibem propriedades supercondutoras a altas temperaturas, ainda existem muitas controvérsias com relação ao mecanismo fundamental que norteia o fenômeno.²³ Se estas dúvidas ainda são uma constante em toda a comunidade, o mesmo não pode ser dito de suas estruturas cristalinas. Todos estes materiais, sob o ponto de vista cristalográfico, são membros de uma classe cristalina estruturalmente imperfeita conhecida como perovskitas.²⁴ Para um melhor entendimento do que consiste esta classe de estruturas cristalinas e prevendo necessidades cristalográficas.

futuras, vamos discutir rapidamente um de seus maiores representantes: o Titanato de Bário (BaTiO_3).

A escolha do BaTiO_3 é pertinente pois, dependendo da temperatura em que são efetuados experimentos de difratometria, ele exibe três tipos diferentes de formas cristalográficas, característica que também é encontrada nos óxidos supercondutores, só que em número de dois. Acima de 200°C o BaTiO_3 se cristaliza em uma estrutura perovskita cúbica. A célula unitária contém uma fórmula unitária de BaTiO_3 e os átomos são localizados nas seguintes posições²⁵

Ba	(1a)	$1/2, 1/2, 1/2$	
Ti	(1b)	$0, 0, 0$	(3)
O	(3c)	$0, 0, 1/2, 0, 1/2, 0$ $1/2, 0, 0$	

onde foi empregada a notação cristalográfica (1a) para um sítio de tipo de rede a, o qual contém um átomo, (3c) para um sítio de tipo de rede c, o qual contém três átomos, e assim sucessivamente. As posições de cada átomo na rede são dadas por três coordenadas espaciais, de tal forma que as coordenadas $1/2, 0, 0$ descrevem um oxigênio localizado em $x = 1/2, y = 0$ e $z = 0$ a. Este arranjo corresponde a introduzir um átomo de Titânio em cada vértice de um cubo, onde existe um Bário no seu centro e um oxigênio no centro de cada aresta, como

mostra a Figura 4. É importante notar que o átomo de Bário apresenta 12 vizinhos mais próximos (os 12 átomos de Oxigênio que se encontram nas arestas) e para isto se define uma coordenação 12 para o Ba. Os átomos de Titânio apresentam 6 vizinhos mais próximos (os 6 átomos de Oxigênio que também se encontram nas arestas) e sua coordenação é 6. No caso de coordenação 6 costuma-se chamá-la de octaedral, pois existe a formação de um octaedro com um átomo de Ti na posição central e 6 Oxigênios em seus vértices. Sua constante de rede é $a = 4,0118 \text{ \AA}$ à temperatura de 200°C e o grupo espacial cristalográfico é $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, O_h^1 .

Uma forma alternativa para se representar esta estrutura, e que é comumente utilizada em livros de física do estado sólido e cristalografia, é a de posicionar a origem do sistema de coordenadas no sítio do átomo de Bário. A Figura 4 posiciona o Titânio no centro e os Oxigênios nos centros das arestas do cubo. O resultado líquido deste tratamento é a representação utilizada na equação 3 que será de maior conveniência para a comparação com os óxidos supercondutores. Em tempo, é importante salientar que Sishen e seus colaboradores²⁶ encontraram uma sub célula cúbica tipo perovskita, de parâmetro de rede $a = 3,917 \text{ \AA}$, no composto $\text{LaBaCu}_2\text{O}_5$.

À temperatura ambiente, o Titanato de Bário apresenta estrutura cristalina tetragonal com parâmetros

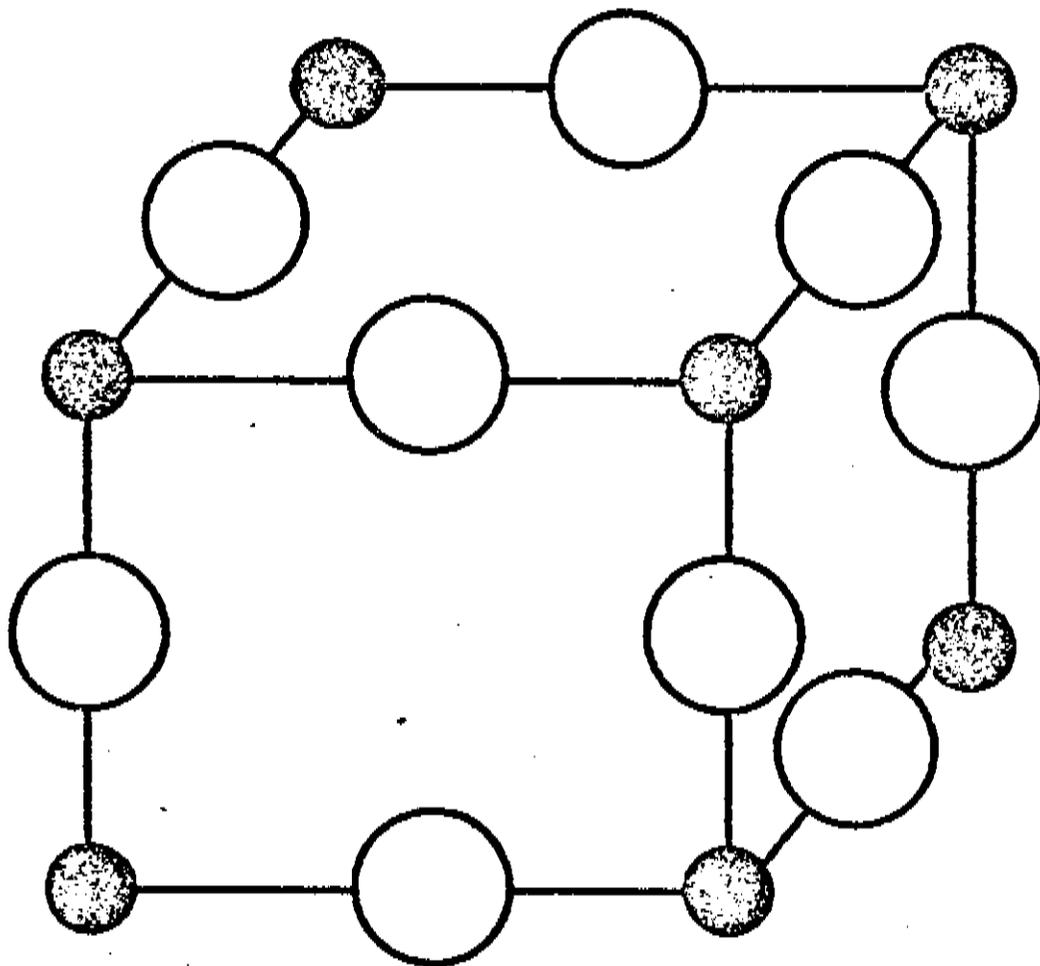


Figura 4- Célula perovskita cúbica mostrando o Titânio nos vértices e o Oxigênio nos centros das aresta de um cubo. O átomo de Bário, o qual estaria no centro do cubo, não é mostrado.

de rede $a = 3.9947 \text{ \AA}$ e $c = 4.0336 \text{ \AA}$, a qual é muito próxima da estrutura cúbica descrita anteriormente. Para esta estrutura de menor simetria os átomos de oxigênio estão acomodados em dois sítios distintos, sendo um de coordenação simples ao longo das arestas laterais e um outro de coordenação 2, tanto nas arestas da base como nas do topo do cubo aproximado. As posições atômicas²⁷

Ba	$1/2, 1/2, 1/2$	
Ti	0, 0, 0	(4)
O(1)	0, 0, 0,511	
O(2)	0, $1/2, -0,026$; $1/2, 0, -0,026$	

são mostradas na Figura 5. As distorções da estrutura ideal mostrada na Figura 4 foram feitas de maneira um pouco exageradas para a melhor visão do leitor. Veremos adiante que distorção análoga ocorre na estrutura do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Se compararmos os dados descritos nas equações (3) e (4) observaremos que os desvios encontrados da simetria cúbica são muito pequenos.

A temperatura ambiente o Titanato de Bário apresenta, como visto acima, estrutura tetragonal de baixa simetria. Porém, quando resfriamos o composto abaixo de 5°C ele apresenta uma transição estrutural favorecendo uma estrutura cristalina com simetria ainda menor que a tetragonal, apresentando-se no grupo espacial ortorrômbico $\text{Amm}2, C_{2v}$, onde ocorre um crescimento brutal

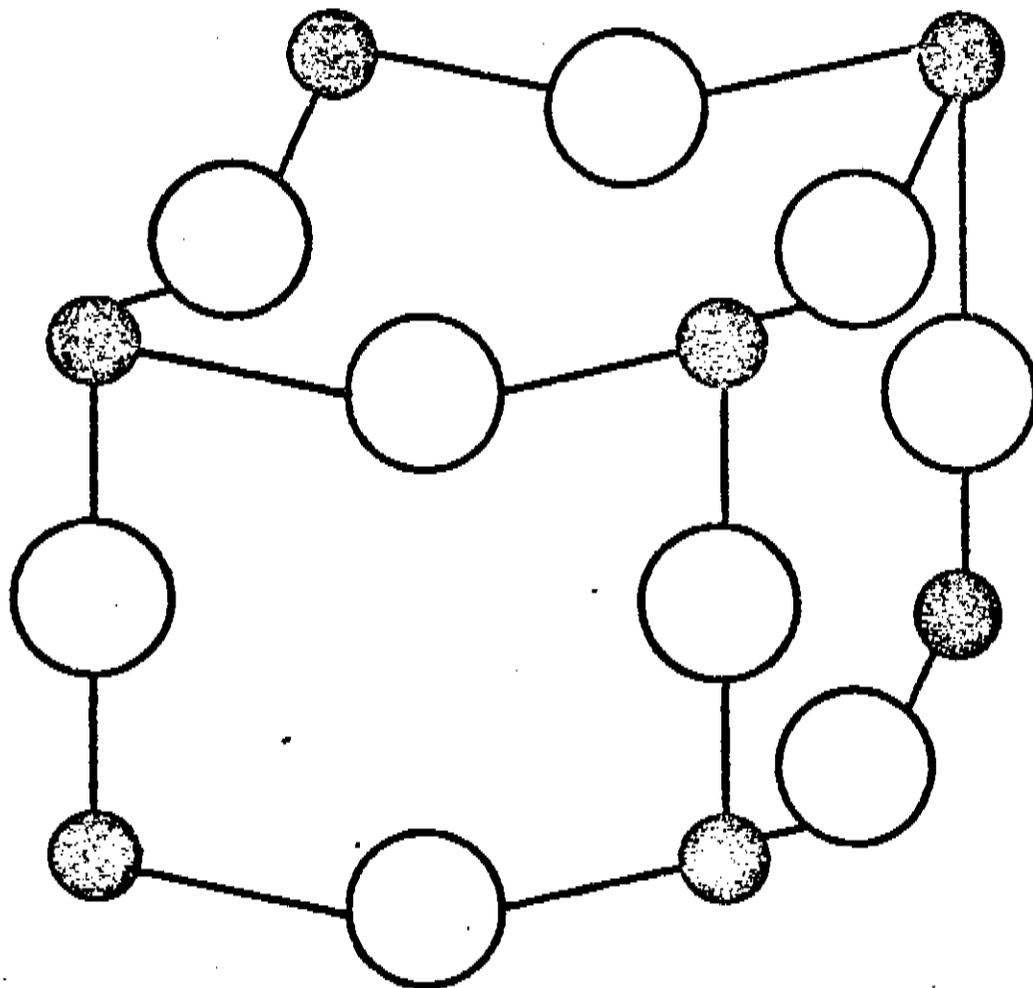


Figura 5- Célula perovskita tetragonal mostrando as distorções das camadas de Ti-O no BaTiO_3 .

da célula unitária. Este crescimento é suficientemente grande de tal forma que a célula unitária pode acomodar duas fórmulas unitárias do composto, ou seja $[(\text{BaTiO}_3)_2]$. Esta nova célula apresenta uma rotação de 45° em relação a célula unitária tetragonal, como mostrado na Figura 5, e seus parâmetros de rede $a = 5,669 \text{ \AA}$, $b = 5,682 \text{ \AA}$ e $c = 3,990 \text{ \AA}$, foram crescidos de um fator de $2^{1/2}$. A célula não apresenta sítios especiais e suas posições atômicas são²⁸

Ba	(2a)	$0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2$	
Ti	(2b)	$0, u + 1/2, 0; 1/2, u, 0$	
O(1)	(2a)	$0, u + 1/2, 1/2; 1/2, u, 1/2$	(5)
O(2)	(4e)	$u, v + 1/2, 0; -u, v + 1/2, 0;$ $u + 1/2, v, 0; -u + 1/2, v, 0$	

onde $u = 0$ para o Bário, $u = 0,510$ para o Ti, $u = 0,490$ para o O(1), $u = 0,253$ e $v = 0,237$ para o O(2). Uma primeira observação pertinente é que tanto o Ba como o O(1) apresentam o mesmo tipo de sítio (2a), porém com valores distintos do parâmetro u . A Figura 6 mostra as coordenadas dos átomos na célula ortorrômbica através de uma aproximação razoável para uma melhor visualização: $0,490$ e $0,510 \cong 1/2$, e $0,253$ e $0,237 \cong 1/4$. A comparação das equações (3) e (4) mostra que a transformação de estrutura cúbica para tetragonal envolve apenas deslocamentos nas coordenadas z dos átomos, enquanto a

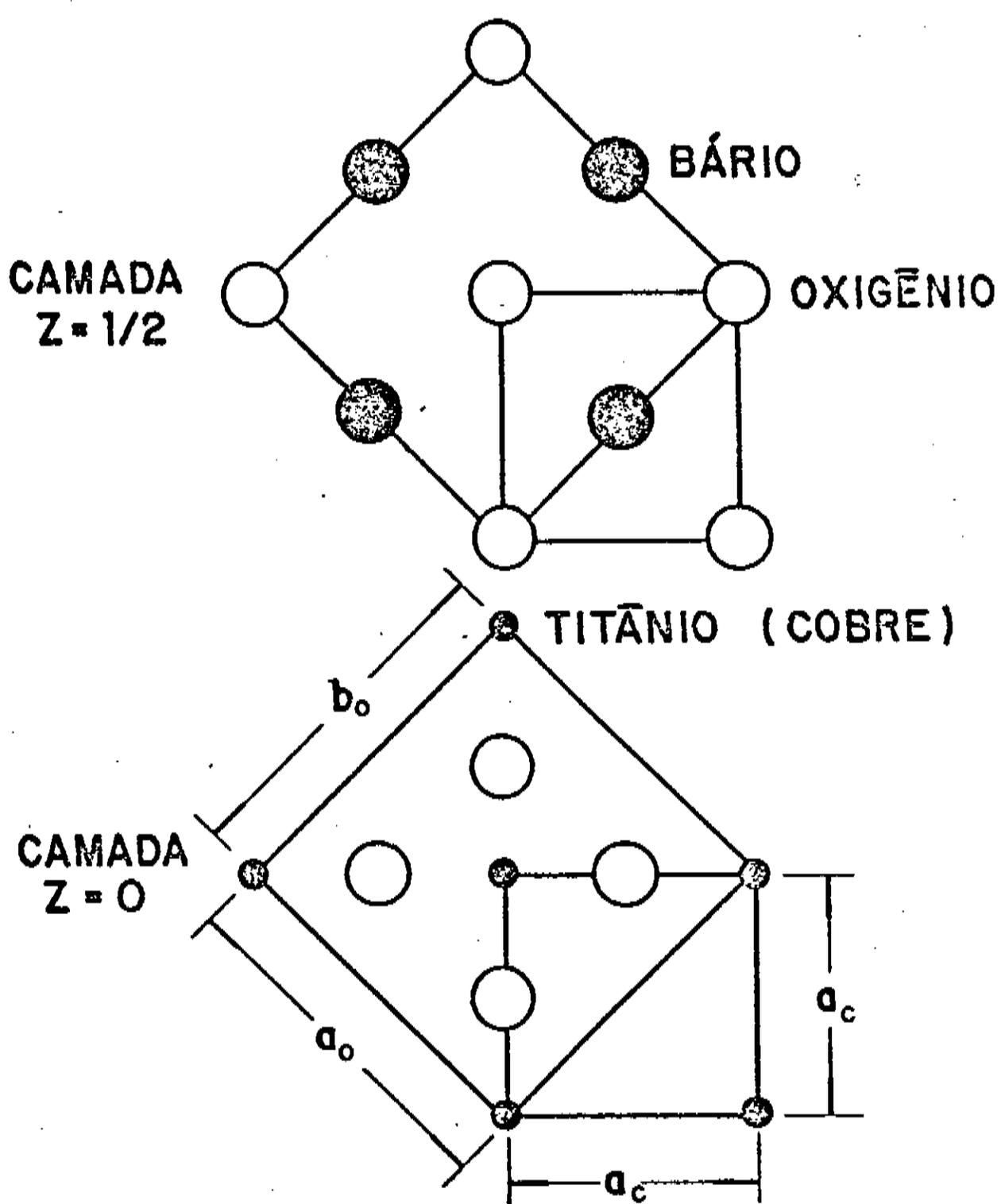


Figura 6- Posições atômicas da estrutura perovskita quando a célula tetragonal é expandida para a célula ortorrômbica com novos eixos rotacionados de 45° em relação aos antigos.

fase ortorrômbica difere da cúbica somente através de deslocamentos nas posições atômicas no plano x, y.

Sob o ponto de vista do arranjo dos átomos na estrutura é importante notar que os raios iônicos do Ba^{2+} (1,34 Å) e do O^{2-} (1,32 Å) são muito próximos, e juntos, eles formam uma rede cúbica de face centrada (fcc) de alto empacotamento com os menores íons de Ti^{4+} (0,68) localizados nas cavidades octaédricas. Uma cavidade octaédrica de uma rede empacotada de Oxigênios apresenta um raio de 0,545 Å, e se estas cavidades forem preenchidas o parâmetro de rede deve ser da ordem de $a = 3,73$ Å, como mostrado na Figura 7 (a). Se cada Titânio se move circundando Oxigênios, independentemente do seu raio iônico quando ocupa a cavidade como mostrado na Figura 7 (b), o parâmetro de rede deveria ser 4,00 Å (a soma do raio iônico do Ti (0,68) com o do O (1,32)). O parâmetro observado para a estrutura cúbica é $a = 4,012$ Å e para a estrutura tetragonal $a = 3,995$ Å e $c = 4,034$ Å, parâmetros estes muito próximos do discutido acima, indicando uma possível repulsão dos íons de Oxigênio. A distorção tetragonal ilustrada na Figura 5 e a distorção ortorrômbica contida nas equações (5) podem ser pensadas não em um crescimento da célula, mas sim em distorções nos sítios octaédricas. Este mesmo mecanismo é operativo nos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica, como veremos a seguir.

Sendo assim, esta classe de estruturas cristalinas

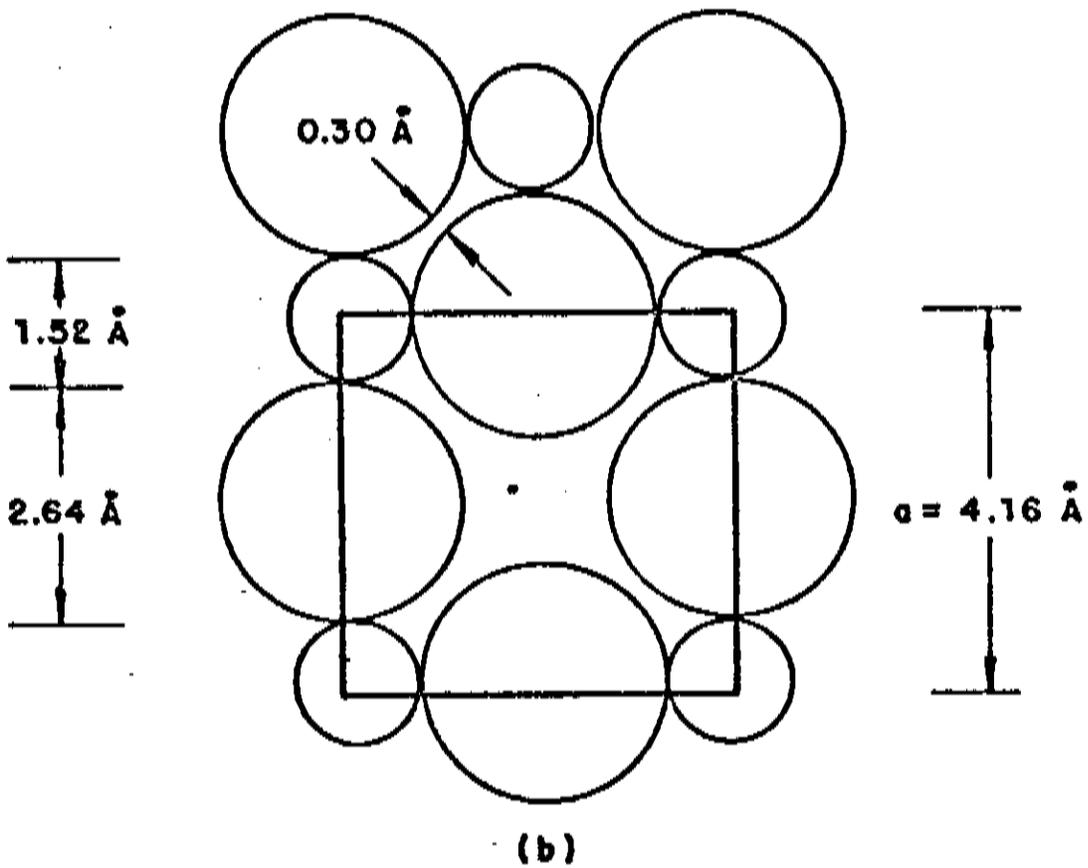
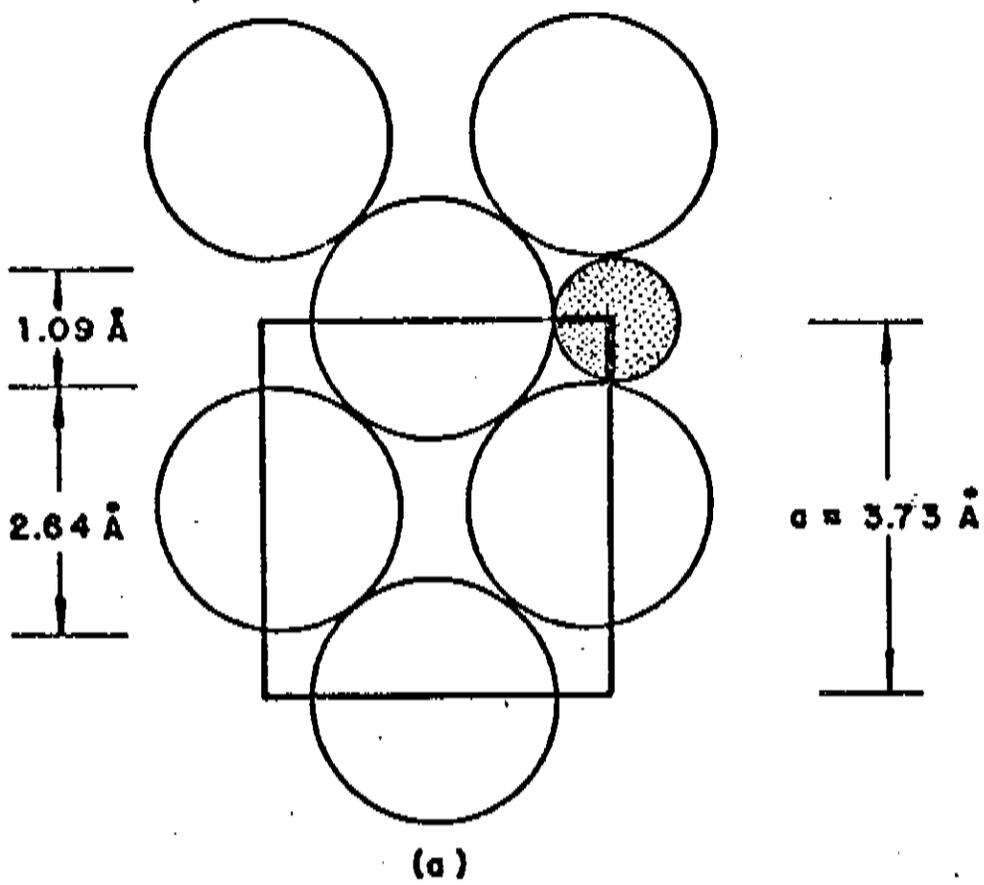


Figura 7- Plano $z = 0$ da célula perovskita mostrando (a) as dimensões das vacâncias octaedrais e (b) os espaçamentos dos Oxigénios na presença de um íon na vacância.

denominada perovskitas é caracterizada 1) por sua alta versatilidade alotrópica, ou seja, a mesma fórmula unitária apresenta diversas formas cristalinas, 2) por ser estruturalmente imperfeita e 3) também pela presença de sub células bi-dimensionais bem determinadas como visto no Titanato de Bário. As estruturas cristalinas dos óxidos de base Cu, contendo La, Bi e Tl, não serão discutidas, porém elas também são classificadas como perovskitas. Vamos então estudar as estruturas cristalinas presentes nos compostos $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 1$, de forma bem abrangente, pois discussões futuras envolverão aspectos estruturais fundamentais associados a elas.

O composto pertencente ao sistema Y-Ba-Cu-O e de estequiometria $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 1$, apresenta duas estruturas cristalinas distintas, tetragonal e ortorrômbica, dependendo do valor de δ . Serão estas duas formas estruturais que vamos descrever a seguir, e mostraremos como gerá-las dos protótipos das perovskitas, suas características de camadas e relacionaremos seus defeitos estruturais. A determinação da estequiometria referida acima apresenta uma pequena história que vale a pena ser contada. No princípio a fórmula $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$ foi utilizada pois existem nove átomos de Oxigênio no protótipo da célula perovskita. Quando os cristalógrafos mostraram que a fórmula unitária continha 14 átomos, sendo oito sítios de Oxigênio, a fórmula $YBa_2Cu_3O_{8-\delta}$

começou a ser largamente aplicada. Finalmente, através de experimentos de difração de neutrons associados ao refinamento estrutural do tipo Rietveld, foi demonstrado que um dos sítios de Oxigénio apresenta sistematicamente lacunas ou vacâncias, sendo assim que a fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi introduzida por ser mais apropriada à estrutura, e será a que utilizaremos nesta discussão.

A fase ortorrômbica deste composto é ordinariamente supercondutora com temperatura crítica, T_c , ao redor de 93 K. Existem, entretanto, algumas exceções já discutidas na literatura: (a) dopagens com Gálio (Ga) em sítios de Cobre (Cu) induzem uma transição ortorrômbica-tetragonal com T_c permanecendo na faixa de 81 K;²⁹ (b) substituição de um Oxigénio por Enxofre (S) em $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ também induz a transformação de fase ortorrômbica-tetragonal e uma pequena variação de T_c de 91 para 85 K;³⁰ e (c) substituição de Oxigénio por Flúor (F), que também produz a transição descrita acima, com todos os oito sítios de Oxigénio ocupados e acréscimo de T_c .^{31,32} Esquecendo as exceções, que não foram reproduzidas na literatura, vamos então descrever as duas estruturas, começando pela tetragonal.

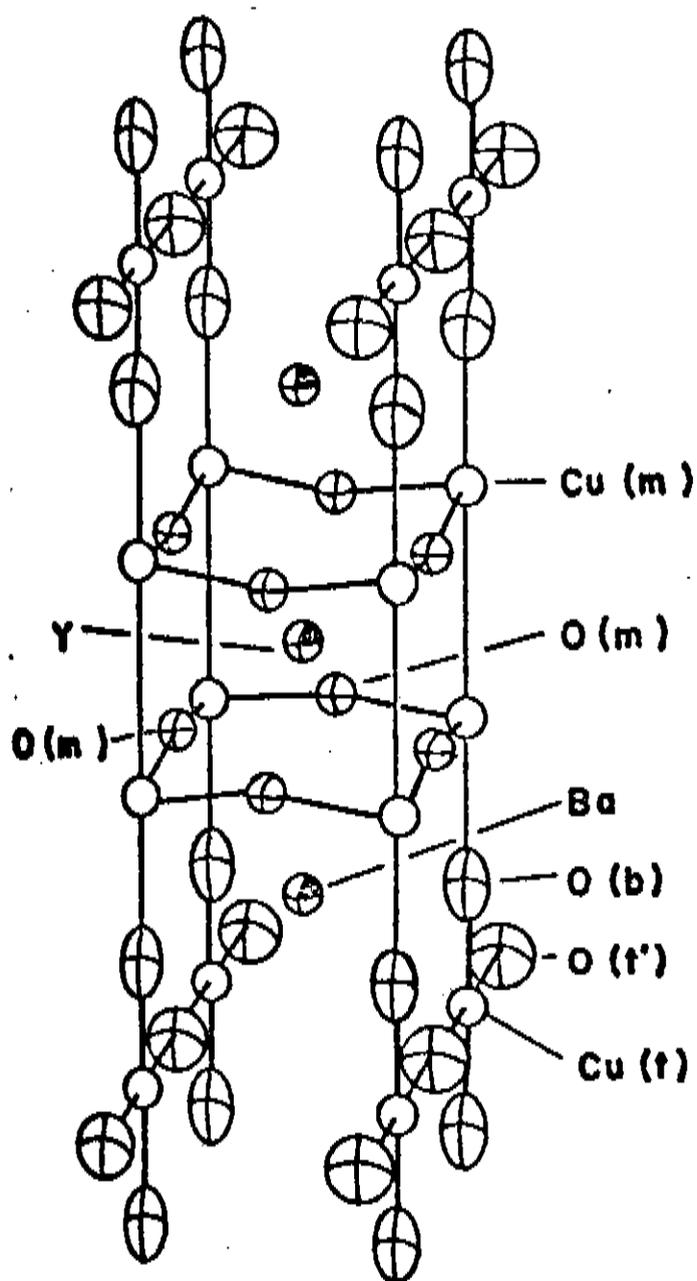
A estrutura tetragonal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a qual é estável acima de aproximadamente 650°C, com $\delta > 0,5$, foi classificada como pertencente ao grupo espacial $P4/mmm$, D_{4h}^1 .³³⁻³⁵ Existe apenas uma fórmula unitária por célula unitária. Os átomos de Y e um Cu apresentam posições

especiais, sendo todos os demais pertencentes a posições gerais com apenas um parâmetro indeterminado associado a cada coordenada z:

Y	(1d)	$1/2, 1/2, 1/2$	
Ba	(2h)	$1/2, 1/2, u; 1/2, 1/2, -u$	
		$u = 0,1914$	
Cu(t)	(1a)	$0, 0, 0$	
Cu(m)	(2g)	$0, 0, v; 0, 0, -v$	(6)
		$v = 0,3590$	
O(t)	(2f)	$0, 1/2, 0; 1/2, 0, 0$	
O(m, m')	(4i)	$0, 1/2, w; 1/2, 0, w$ $0, 1/2, -w; 1/2, 0, -w$	
		$w = 0,3792$	
O(b)	(2g)	$0, 0, x; 0, 0, -x$	
		$x = 0,1508$	

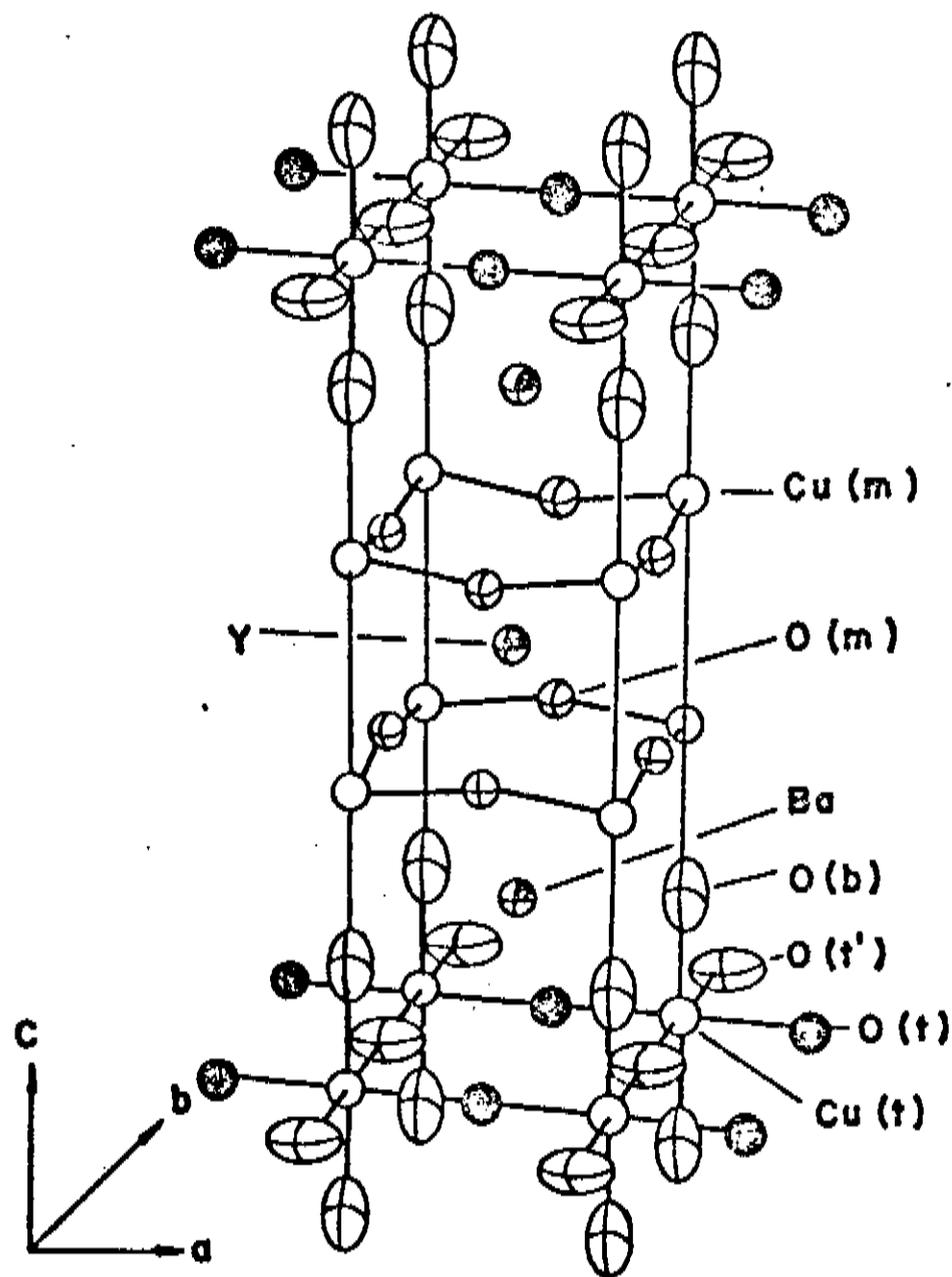
Os parâmetros u, v, w e x foram retirados da Ref. 33, que também fornece as dimensões da célula unitária com parâmetros de rede $a = 3,9018 \text{ \AA}$ e $c = 11,9403 \text{ \AA}$. Existem outros dados distintos para esta mesma estrutura, porém as discrepâncias entre eles são muito pequenas. O sítio de Oxigênio O(t), como mostra a Figura 8 (b), deve ser apenas parcialmente ocupado. Os sítios de Oxigênio no plano basal, ou seja $z = 0$, apresentam ocupação $1/2$ de uma forma aleatória e desordenada. A ausência de camadas planares em CuO imediatamente acima e abaixo do átomo de

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
ORTORRÔMBICA



(a)

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$
TETRAGONAL



(b)

Figura 8- Estruturas (a) ortorrômbica e (b) tetragonal do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os Oxigênios são encontrados de forma aleatória no plano basal da estrutura tetragonal. As vibrações térmicas elipsoidais são mostradas para os átomos.

Itrio é uma remanescência da estrutura tetragonal das perovskitas, como mostrado na Figura 5 para o Titanato de Bário.

Uma outra explanação para esta estrutura envolve o composto semiconductor e antiferromagnético $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, $\delta = 1$, que também foi classificado como pertencente ao grupo espacial $P4/mmm$, D_{4h}^1 .³⁶⁻³⁹ Este composto é uma versão tetragonal da estrutura ortorrômbica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ formada através da remoção total das cadeias de Oxigênio do plano basal.

O composto de estrutura ortorrômbica e estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, como dito anteriormente, apresenta supercondutividade acima de 90 K e foi classificado como pertencente ao grupo espacial $Pmmm$, D_{2h}^1 .⁴⁰⁻⁴⁴ abrigando uma fórmula unitária por célula unitária e parâmetros de rede $a = 3,827 \text{ \AA}$, $b = 3,882 \text{ \AA}$ e $c = 11,682 \text{ \AA}$. O Itrio, um Cobre e dois Oxigênios apresentam posições especiais. O restante dos átomos estão em posições gerais com apenas um parâmetro indeterminado associado à coordenada z:

Y	(1h)	$1/2, 1/2, 1/2$	
Ba	(2t)	$1/2, 1/2, u; 1/2, 1/2, -u$	
		$u = 0,1854$	
Cu(t)	(1a)	$0, 0, 0$	
Cu(m)	(2q)	$0, 0, v; 0, 0, -v$	
		$v = 0,3555$	
O(t)	(1b)	$1/2, 0, 0$	(7)
O(t')	(1e)	$0, 1/2, 0$	
O(m')	(2r)	$0, 1/2, x; 0, 1/2, -x$	
		$x = 0,3790$	
O(m)	(2s)	$1/2, 0, y; 1/2, 0, -y$	
		$y = 0,3781$	
O(b)	(2q)	$0, 0, z; 0, 0, -z$	
		$z = 0,1568$	

Uma visualização espacial da estrutura ortorrômbica pode ser observada na Figura 8 (a). É importante notar que os sítios de Oxigênio O(t) estão totalmente desocupados, o que corresponde a evidenciar a presença de cadeias de Cu-O(t')-Cu(t')-O ao longo da direção b. A ausência de Oxigênio nos sítios O(t) causa uma pequena contração espacial ao longo da direção a, cujo resultado líquido é a presença da desigualdade ortorrômbica $a < b$.

Uma vez descritas as estruturas tetragonal e ortorrômbica, vamos agora discutir um pouco de sua transição de fase estrutural, como são construídas suas estruturas cristalográficas e um esquema de tratamento

para uma estrutura de camadas ou lamelar.

O composto 123 apresenta estrutura tetragonal a altas temperaturas e experimenta uma transição de fase tipo ordem-desordem, de segunda ordem,⁴⁵ a aproximadamente 700°C, para a fase ortorrômbica de baixas temperaturas. A produção de um composto tetragonal pode ser facilmente obtida ao fazermos um resfriamento rápido do material, abaixando sua temperatura de forma rápida desde a temperatura de sinterização até a ambiente. O resultado é a produção de um material com estrutura cristalina como esquematizada na Figura 1.7 (b). Em altas temperaturas existe uma desordem dos átomos nos sítios de Oxigênio pertencentes ao plano basal ($z = 0$) que são ordenados na forma de cadeias a baixas temperaturas, como indicado na Figura 8. Isto ocorre pois os sítios de Oxigênio, $O(t)$ e $O(t')$, os quais são equivalentes sob o ponto de vista cristalográfico e aleatoriamente ocupados na fase tetragonal, não são mais equivalentes na fase ortorrômbica, onde todos os Oxigênios do plano se alojam no sítio $O(t')$. Uma estrutura de super-rede associada com este ordenamento já foi reportada na literatura.⁴⁶ Jorgensen³³, através de experimentos de difração de neutrons como função da temperatura em amostras policristalinas, mostrou toda a evolução de ocupação destes sítios de Oxigênio do plano basal.

A estrutura tetragonal pode ser visualizada como sendo derivada de três protótipos de células unitárias

fcc de Oxigênio, como aquelas ilustradas na Figura 4, substituindo-se os átomos de Ti por átomos de Cu, e colocados um sobre o outro ao longo do eixo z ou x, como indicado na Figura 8. Entretanto, para a geração da célula unitária central da estrutura tetragonal é necessário trocar o átomo de Bário do cubo central por um átomo de Ítrio e, simultaneamente, remover os átomos de Oxigênio de suas arestas horizontais, como mostra a Figura 9 (a). Para o preenchimento dos Oxigênios removidos e devido ao menor tamanho do átomo de Ítrio, o centro do cubo é comprimido ao longo da direção c da célula. Finalmente, os Oxigênios presentes nas arestas verticais são movidos ao longo da direção c até os íons Cu(t). Este sítio de Cu(t) apresenta coordenação 6 (octaedral) para o composto $YBa_2Cu_3O_8$ e uma coordenação planar quadrada para o composto $YBa_2Cu_3O_7$, com distâncias Cu-O da ordem de 1,94 Å no plano basal e 1,83 Å na direção vertical ao longo do eixo c, como mostrado na Figura 10. Os dois outros Cu do composto $YBa_2Cu_3O_8$ exibem coordenação 5, piramidal, com distâncias Cu-O da ordem de 1,94 Å no plano basal e 2,29 Å verticalmente. Finalmente, podemos notar que o composto final com $\delta = 0$ só difere em composição do protótipo da perovskita na Figura 9 (a) pela deficiência de dois Oxigênios.

Como pode ser facilmente observado da Figura 9 (b) associada à Figura 10 (b), o composto $YBa_2Cu_3O_7$ apresenta uma sequência vertical de três camadas de Cu-O, sendo os

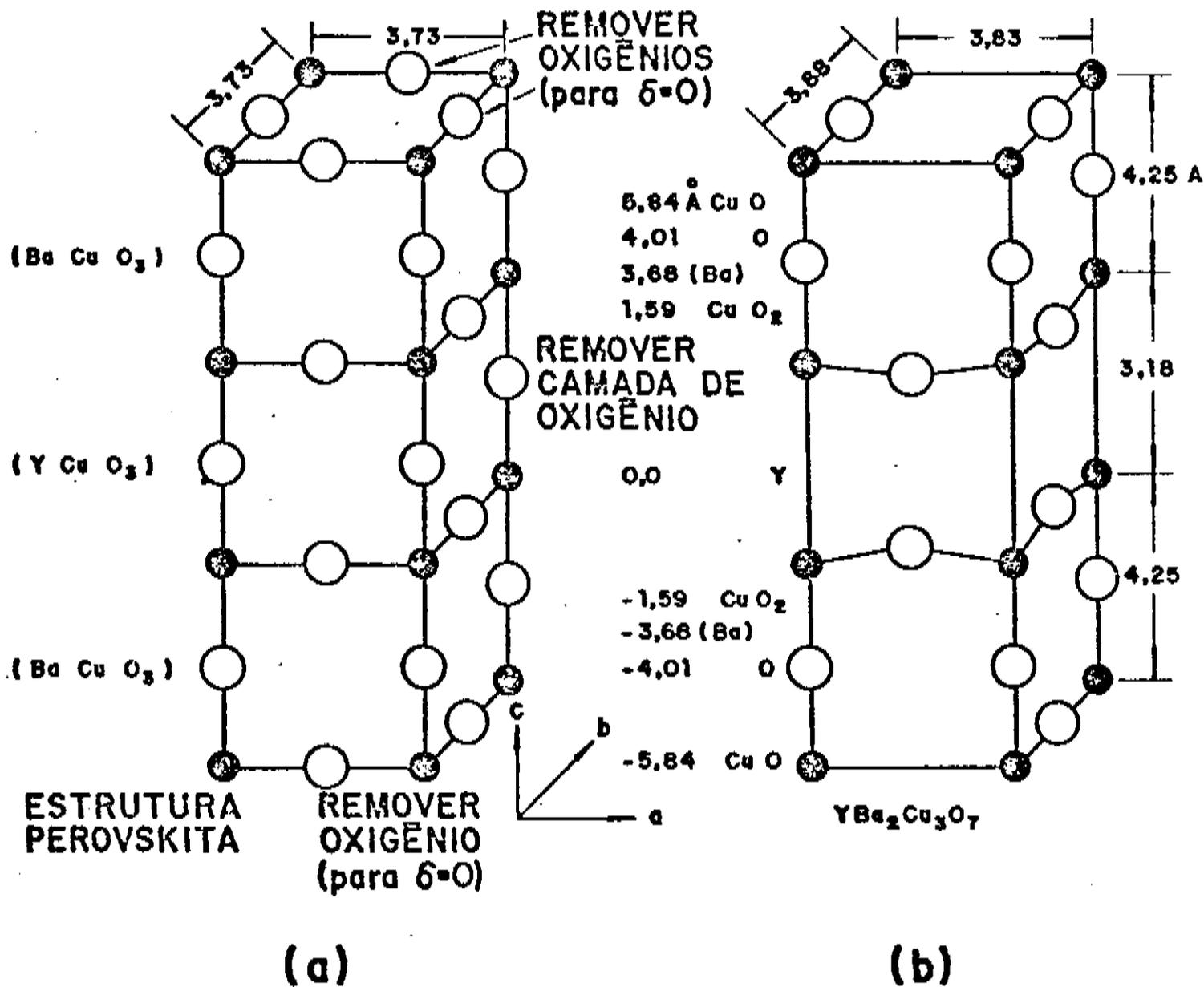


Figura 9- Geração da célula unitária do óxido YBa₂Cu₃O₇ (b) através de três células perovskitas BaCuO₃ pela remoção dos Oxigênios e substituição do Ba por Y.

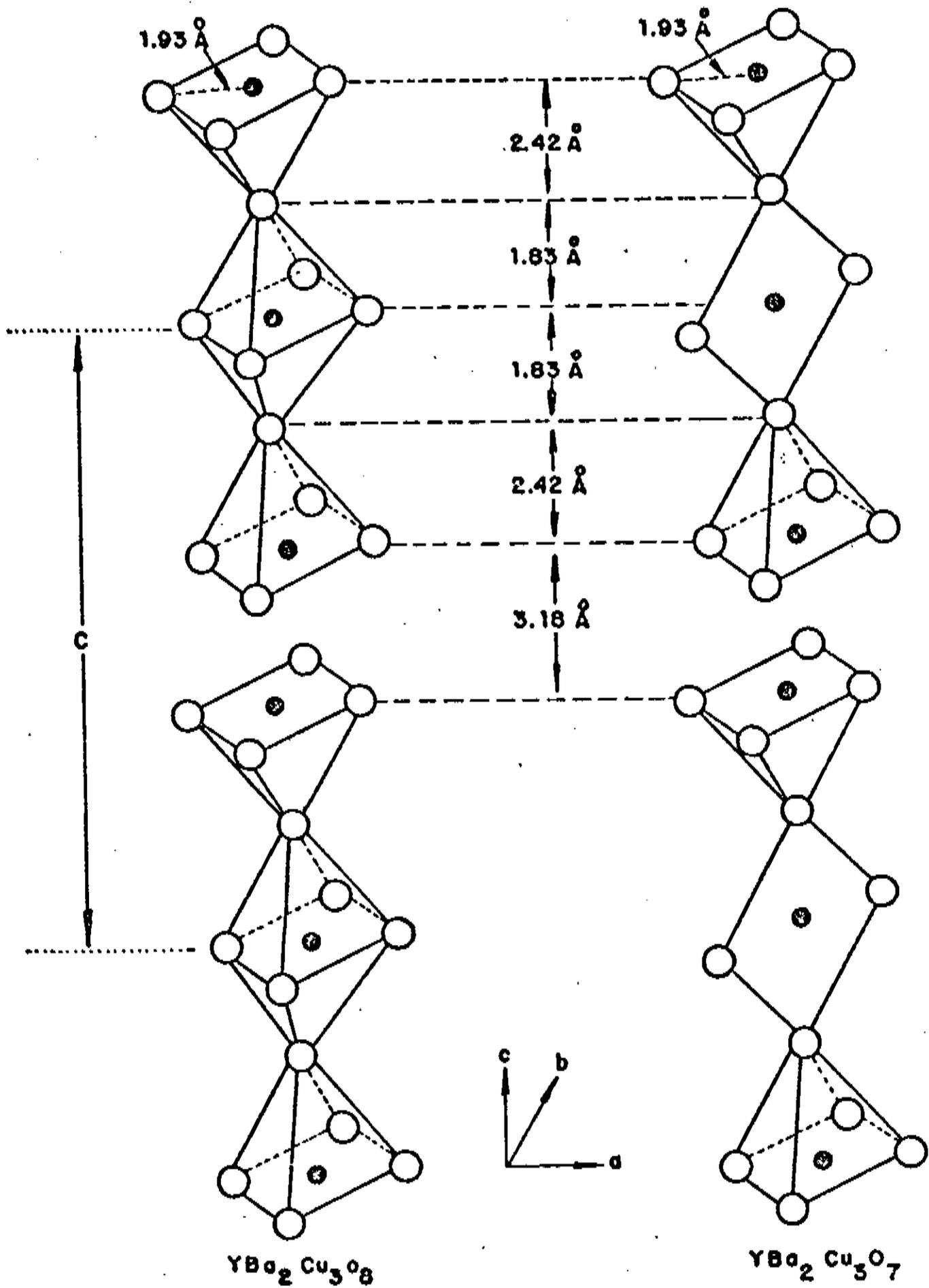


Figura 10- Ordenamento de átomos do composto 123 e sua associação com os primeiros vizinhos do Oxigênio ao longo da direção c . O arranjo é formado de pirâmide-octaedro-pirâmide invertida no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ e pirâmide-plano quadrado-pirâmide invertida para o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

dois planos adjacentes ao Itrio muito mais próximos entre si (3,18 Å) que àqueles do plano basal (4,25 Å). Os íons de Cu(t) pertencentes ao plano basal são acoplados aos íons de Cu(m) presentes na camada mediana através de Oxigênios, sendo que este acoplamento não existe entre as duas camadas medianas. Os Cobre e Oxigênios pertencentes ao plano basal estão em sítios especiais tal que o arranjo apresenta geometria perfeitamente plana. De forma distinta, os planos medianos apresentam Cobre e Oxigênios que estão, ambos, em sítios gerais com parâmetros z ligeiramente diferentes em magnitude (ver Equação 7), tal que os planos medianos apresentam uma pequena vala ou distorção de aproximadamente 0,23 Å. Para o composto com $\delta = 0$, os sítios de Oxigênio ao longo da direção a ou x do plano basal estão todos vazios e aqueles ao longo da direção b ou y estão todos ocupados. Este fato fornece como resultado líquido as chamadas cadeias de Cu-O ao longo da direção b . A ausência de Oxigênios induz os átomos de Cobre a se moverem muito próximos uns dos outros ao longo da direção a , fornecendo a distorção ortorrômbica com $a < b$. Quando o teor de Oxigênio decresce ($\delta < 1$), os átomos de Oxigênio começam a ocupar os sítios vazios no plano basal ao longo da direção a , induzindo a transição para a estrutura tetragonal e destruindo as cadeias de Cu-O.

Uma questão importante que envolve estas estruturas é aquela associada aos defeitos estruturais, e que está

relacionada ao estado de valência dos seus metais. Apresentando o Ítrio estado de valência 3^+ , o Bário 2^+ e o Oxigênio 2^- , um composto hipotético de estequiometria $YBa_2Cu_3O_8$, $\delta = -1$, revelaria todos os seus átomos de Cu no estado trivalente (3^+). Este composto não pode ser sinterizado devido a forte tendência da deficiência de Oxigênio nestes compostos, entretanto foi discutido que o composto $YBa_2Cu_3O_7$, $\delta = 0$, apresenta ~~presença~~ total de Oxigênios no plano basal, onde a coordenação linear de O-Cu-O substitui a planar do tipo CuO_4 . As vacâncias de Oxigênio são ordenadas e os íons de Cobre formam cadeias de $(Cu-O)_n$ neste plano. O caso de $\delta = 0$ corresponde a uma média no estado de oxidação do Cobre de $2,33^+$, o que representa uma combinação linear de valências 2^+ e 3^+ , certamente associadas aos planos basais (valência 3^+) e aos planos medianos da célula (valência 2^+). Amostras com $\delta = 0,5$ apresentam estado de valência 2^+ para o Cobre⁴⁷ podendo ser comprovada por simples balanceamento de carga.

Uma outra questão que emerge é que defeitos mais curiosos que o abordado acima foram descritos na literatura. Uma camada extra de átomos de Ítrio⁴⁸ ou também um plano extra ou duplo de CuO ⁴⁹ constituem defeitos planares aparentemente comuns na estrutura 123. A presença destes defeitos planares pode ser visualizada apenas como um crescimento anômalo da célula unitária na direção c.

Concretamente, foram apresentadas algumas evidências de que os planos de CuO devem apresentar papel importante no mecanismo da supercondutividade nestes óxidos. Muitos autores tem afirmado que o mecanismo fundamental destes compostos está associado a presença das cadeias de Cu-O^{50,51}, outros aos planos de CuO.^{49,52} Estas afirmações foram largamente confrontadas antes da descoberta dos compostos de Bi e Tl. Estes compostos apresentam estrutura tetragonal com todos os sítios de Oxigênio ocupados nos planos de CuO, não havendo portanto a presença de cadeias de Cu-O. Mesmo assim, estes compostos apresentam diversas propriedades em comum com os de Y-Ba-Cu-O.

2.4- Defeitos, Anisotropias e Substituições

em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Até agora nós descrevemos propriedades cristalográficas gerais dos compostos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tais como posições atômicas, parâmetros de rede e relações entre os primeiros vizinhos. Por outro lado, alguns aspectos fundamentais de outras características estruturais como substituições de átomos, defeitos, anisotropias e instabilidades da rede também são importantes e serão desenvolvidos a seguir. Esta discussão está baseada no fato de que os supercondutores

compostos metálicos tradicionais são muito sensíveis a estequiometria, o mesmo não ocorrendo aos óxidos de alta temperatura crítica. De fato, as propriedades supercondutoras destes óxidos não são efetivamente dependentes de pequenas alterações, por exemplo, nas relações de cátions Y-Ba-(MCu), onde M é um cátion divalente ou trivalente. Por outro lado, alguns destes materiais, como o caso do composto 123, são muito sensíveis a distribuição de vacâncias de Oxigênio no plano basal e conseqüentemente, à distribuição dos estados de valência do Cobre. Para discutirmos um pouco deste tópico vamos começar pela deficiência de Oxigênio, passando pelo ordenamento de vacâncias e a anisotropia, e culminando com as substituições atômicas.

Um primeiro aspecto importante com relação a deficiência de Oxigênio nestes compostos é que existem sítios cristalográficos, como descrito acima, que não são ocupados totalmente, e que os átomos de Oxigênio associados a estes sítios podem ser facilmente removidos ou reintercalados.⁵³ A deficiência de Oxigênio se apresenta como um parâmetro crítico na determinação das propriedades supercondutoras em geral. Esta deficiência está associada com a configuração das ligações covalentes e os estados de valência dos átomos de Cobre presentes nestas ligações. Pequenas perdas de Oxigênio podem diminuir a carga líquida dos átomos de Cobre enquanto grandes retiradas de Oxigênio podem mudar apreciavelmente

a coordenação dos primeiros vizinhos do metal, a qual, na estequiometria, consiste de ligações Cu-O de primeiros vizinhos associadas aos números de coordenação 4, 5 e 6.

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ altera de forma reversível seu teor de Oxigênio, dependendo da atmosfera e do intervalo de tempo, na faixa de temperatura entre 300 e 800°C. É um caso típico de um processo de ativação nesta faixa de temperatura envolvendo energias situadas entre 0,7 e 1,65 eV.⁵⁴⁻⁵⁶ Quando da perda de Oxigênio durante o processo de preparação de amostras, os parâmetros de rede a, b e c do composto mencionado tendem a variar de uma maneira suave^{57,58} mesmo perto da transformação tetragonal-ortorrômbica a qual ocorre entre 620 e 700°C, temperatura esta dependendo da atmosfera envolvida.³³ Amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, com δ entre 0 e 0,9, apresentam a transição tetragonal-ortorrômbica ao redor de $\delta \cong 0,6$, com $a = b$ para $\delta > 0,6$ e o parâmetro c aumentando continuamente com o decréscimo de δ .^{59,60} Os dados de magnetização mostram que a amostra com $\delta = 0$ apresenta a mais alta temperatura crítica supercondutora, bem como a mais estreita. O efeito Meissner decresce continuamente de aproximadamente 35 %, para $\delta = 0$, até 11 % para $\delta \cong 0,59$. Os dados de susceptibilidade magnética no estado normal podem ser descritos pela lei de Curie-Weiss

$$\chi = N \mu^2 / 3 k_b (T - T_0) \quad (8)$$

com momentos magnéticos μ variando de 0,29 ($\delta = 0$) até 0,69 ($\delta = 0,9$) e constantes de Weiss variando de forma não sistemática entre -21 e -30 K. O momento médio por íon de Cobre é da ordem de 0,30 para amostras apresentando propriedades supercondutoras, e pode ser comparado com valores de $2[S(S+1)]^{1/2}$ referentes aos spins simples do Cu^{3+} (2,83), Cu^{2+} (1,73) e Cu^+ (0,0). Este momento cresce continuamente de 0,30 ($\delta = 0$) até 0,39 ($\delta = 0,66$), apresentando seu valor máximo 0,66 ($\delta = 0,9$). A resistividade no estado normal aumenta consideravelmente com o aumento de δ ^{57,60}, passando de um estado "metálico" a comportamento semicondutor.

Por outro lado, como mostrado anteriormente, a deficiência de Oxigênio no composto 123, $\delta = 0$, está concentrada no plano basal (CuO), entre os íons de Bário, onde metade dos átomos de Oxigênio tendem a estar ausentes de uma maneira ordenada. Os átomos de Cobre formam cadeias lineares de $(-\text{Cu}-\text{O}-)_n$ ao longo da direção b, e apresentam uma coordenação planar do tipo CuO_4 no plano b-c. O ordenamento de longo alcance associado com estas cadeias se estende sobre dimensões de aproximadamente 500 Å.⁶¹ Quando δ é diferente de zero, as cadeias não podem ser perfeitas e os defeitos associados à ausência de Oxigênio causam deformações na rede.^{51,62}

Na fase tetragonal encontrada a altas temperaturas as vacâncias de Oxigênio são ordenadas, podendo haver transições reversíveis tipo ordem-desordem simplesmente

através de ciclos térmicos, uma vez que não haja perda de Oxigênio.⁶² Os Oxigênios presentes nos dois planos nas proximidades do átomo de Ítrio não são afetados e permanecem com sua coordenação piramidal do tipo CuO_5 . A transição ordem-desordem é de segunda ordem, apresentando uma pequena histerese devido a presença de cinética de geminados (twin boundary).⁴⁵ Sendo assim, é intuitivo que uma grande deficiência de Oxigênio deve apresentar um efeito sensível tanto no estado de valência do Cobre como no seu estado de coordenação em relação aos seus primeiros vizinhos.

Uma outra característica importante encontrada nestes óxidos está relacionada com a anisotropia. Na verdade, estes materiais são anisotrópicos em muitas de suas propriedades, e isto é facilmente demonstrado em estudos envolvendo monocristais e filmes finos crescido por epitaxia. Os compostos contendo Bi-Sr-Ca-Cu-O são os mais anisotrópicos e os de Tl-Ba-Ca-Cu-O são aqueles que apresentam a menor anisotropia.

Efeitos de anisotropia foram estudados em amostras policristalinas orientadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁶³ e monocristais.⁶⁴ A resistividade na direção c aumenta de 30 a 50 % nas proximidades de T_c antes de cair a zero rapidamente^{64,65} (comportamento da resistividade x temperatura do tipo Kondo), enquanto a resistividade no plano a b decresce de forma contínua até a temperatura de transição supercondutora. O resultado líquido destas

medidas é indicar maior mobilidade dos portadores nos planos de CuO que na direção perpendicular a estes. Uma outra propriedade que apresenta forte anisotropia é a derivada do campo crítico superior em função da temperatura, como descrito por Tajima e seus colaboradores⁶⁶ em monocristais de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A dependência de $dH_{c2}/dT \cong -0,41 \text{ T/K}$ na direção do eixo c é aproximadamente 10 vezes menor que no plano a, b ($\cong -3,8 \text{ T/K}$). Medidas de corrente crítica (método indutivo) como função do campo magnético aplicado paralelo e perpendicularmente aos planos de Cu-O, para diversas temperaturas também demonstram forte anisotropia.⁶⁷ Conseqüentemente, os parâmetros derivados destas medidas como o comprimento de coerência, campos críticos a 0 K e comprimento de penetração carregam esta propriedade. No caso do comprimento de coerência a anisotropia é da ordem de 5, sendo $\xi \cong 31 \text{ \AA}$ no plano e $\xi \cong 6,5 \text{ \AA}$ na direção c, fato este estimulante para os estudos envolvendo o significado dos planos de CuO, dimensionalidade e localização dos pares de Cooper.

Um outro efeito importante é aquele proveniente das substituições envolvendo os átomos da célula unitária. Vamos, então, iniciar pelas substituições envolvendo a terra rara no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Muitos trabalhos foram feitos substituindo o Itrio por outras terras raras no composto acima citado, apresentando resultados quase idênticos sob o ponto de vista estrutural, das

propriedades microestruturais, das propriedades de transporte, supercondutoras, etc.⁶⁸ Com exceção de quatro terras raras (Ce, Pr, Pm e Tb), todas as outras produzem compostos com estequiometria $(TR)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de estrutura ortorrômbica e, em geral, apresentando propriedades supercondutoras acima de 90 K.

Quando substituído o Bário por Estrôncio no composto 123, $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$, nota-se uma queda na temperatura crítica supercondutora de 90 a 78 K na faixa de $0 < x < 0,75$.^{69,70} Outras substituições por metais alcalinos, a níveis menores que o descrito acima, como o Li, Na, K e Cs⁷¹ também decrescem T_c . O efeito líquido destas substituições é o decréscimo de T_c e presença de fases adicionais precipitadas.⁷²

Um tipo de substituição interessante e pertinente de ser discutida com maiores detalhes é aquela a que concerne o átomo de Cobre no composto 123. O primeiro motivo interessante vem do fato da estrutura cristalina apresentar dois sítios distintos de Cu. Sendo a substituição efetuada no sítio do Cu vizinho ao átomo de Ítrio, sítio este aparentemente inexpressivo sob o ponto de vista de alterações nas propriedades supercondutoras do composto, os resultados podem ser interessantes para a comprovação ou negação daqueles resultados obtidos através do estudo da estrutura cristalina. Sendo a substituição efetuada no sítio do Cu pertencente ao plano basal, existe a possibilidade de se obter informações

precisas sobre o comportamento do composto em função de um parâmetro que pode ser controlado (a % at. de substituição), caso este esteja associado aos planos de CuO. Existe ainda a possibilidade do substituinte apresentar baixíssimo limite de solubilidade no composto e não substituir o Cu em qualquer dos seus sítios. Neste caso o trabalho se engrandece no sentido de se explicar quais são as propriedades físicas que norteiam as regras seletivas para as dadas substituições. De uma maneira geral, a determinação mais completa das compatibilidades químicas e estruturais destes óxidos supercondutores é aquela feita através de estudos bem caracterizados de substituições metálicas.

Um outro aspecto importante é que durante a produção de filmes finos, de grande interesse microeletrónico, ou compósitos, para produção de fios em geral, as possíveis novas fases formadas ou aquelas precipitadas, pela adição do substituinte, são de fundamental importância no processo de síntese destes materiais.

Muitos trabalhos encontrados na literatura apresentam substituições de Cu no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, substituições estas das mais variadas possíveis. Para esta discussão vamos nos ater especificamente a alguns metais pertencentes a primeira série dos elementos de transição (Fe, Co, Ni, Zn e Ga), e também no Ouro (Au) e Prata (Ag), deixando o Mn para a discussão específica deste trabalho. Em tempo, é importante mencionar que

substituições envolvendo Al⁷³⁻⁷⁵, Nb⁷⁶, Bi⁷⁷ e todas as outras citadas na literatura decrescem T_c .

Geralmente as substituições citadas na literatura descrevem o nível do substituinte A através de um parâmetro x, definido a partir da composição $YBa_2(Cu_{1-x}A_x)_3O_{7-\delta}$. Nesta discussão utilizaremos a unidade de referência do substituinte A em at. % em relação ao átomo de Cobre, por exemplo: o composto $YBa_2(Cu_{0,9}A_{0,1})_3O_{7-\delta}$ apresentará a substituição de 10 at.%. Sendo assim, vamos começar pelas substituições envolvendo os metais nobres, Au e Ag, e em seguida os metais de transição.

Diversos autores reportaram efeitos da substituição de Cu por Au (precursor Au_2O_3) no composto 123.⁷⁷⁻⁷⁹ As propriedades supercondutoras praticamente não são alteradas aos níveis de substituição estudados, até 10 at.%, com T_c variando de 92 a 89 K. Os resultados obtidos através de difração de raio-X mostram que as alterações nos parâmetros de rede a e b são imperceptíveis, enquanto um pequeno acréscimo no parâmetro c é observado em função do nível de substituição. Em particular, a análise das reflexões (006), (020) e (200) para as amostras com 0, 5 e 10 at.% de substituição mostram um pequeno deslocamento da reflexão (006), com o aumento da concentração de Au, para valores menores de 2θ , enquanto as reflexões (020) e (200) permanecem estacionárias. Através da associação das medidas de XPS, as quais fornecem estado de valência 3^+

para o Au, e dos resultados de raios-X conclui-se que a substituição do Au se dá no plano basal da estrutura do composto 123. Nenhum dado experimental fornece informações sobre o teor de Oxigênio nestes compostos.

A substituição de Cobre por Prata (precursor Ag_2O ou Ag_2O_2) apresenta características bem diferentes das mencionadas acima para o Ouro.^{77,80-84} Através de pequenas concentrações do substituinte (menos que 5 at.%) observa-se um pequeno acréscimo em T_c e na corrente crítica supercondutora. Por outro lado, nenhum artigo comenta a possibilidade de substituição de qualquer um dos sítios do Cobre na estrutura 123 por Ag. Os difratogramas mostram que, para baixíssimos índices de substituição, já pode ser observada a presença de fases adicionais, principalmente o Ag metálico. As características de acréscimo na corrente crítica e preservação de T_c em níveis tão altos como do composto não substituído sugerem grandes aplicações para compósitos Ag-YBa₂Cu₃O_{7- δ} . Como na substituição por Au, nenhum dado fornece informação sobre a concentração de Oxigênio nestes compostos.

A substituição de elementos com propriedades ferromagnéticas como o Fe e Co (precursores Fe_2O_3 e Co_2O_3 , respectivamente) podem ser de fundamental importância no estudo destes óxidos, uma vez que a presença de magnetismo e supercondutividade convivendo mutuamente ainda é um problema em aberto. Diversos grupos

estudaram estas duas substituições simultaneamente, entretanto vamos nos concentrar em apenas resultados de dois grupos, já publicados na literatura.^{75,85} A primeira característica marcante destas substituições é que ambas apresentam limite de solubilidade muito alto, da ordem de 30 at.%. Os dados de difração de raios-X e neutrons mostram que as estruturas cristalinas apresentam uma transição ortorrômbica-tetragonal, passando do grupo Pmmm para o grupo P4/mmm, para substituições da ordem de 5 at.%. A substituição por Fe apresenta uma característica peculiar, pois o substituinte pode ocupar os dois sítios de Cu pertencentes a estrutura cristalina do composto 123. Comportamento diferente ocorre com o Co que apresenta ocupação total nos sítios presentes no plano basal e, com isto, aumentando consideravelmente a população de Oxigênios nos sítios O(t), também pertencentes ao plano basal. Uma outra característica estrutural é que em ambos os casos, mesmo apresentando estrutura tetragonal final, as concentrações de Oxigênio são maiores em magnitude que as iniciais, dados diferentes do composto não substituído. Resultados obtidos através de termogravimetria e iodometria confirmam que a concentração de Oxigênio cresce consideravelmente com o aumento do substituinte, sendo, para substituições de 30 at.%, da ordem de 5 % para o Fe e 4 % para o Co. As temperaturas críticas supercondutoras como função dos níveis de substituição apresentam dois

comportamentos diferentes. Decrescem suavemente com o teor de Fe e Co até concentrações da ordem de 3 at.%, um pouco inferior à transição estrutural, e acima destas concentrações de forma mais brusca. Para o Fe o composto é semicondutor com substituição da ordem de 16 at.% e, para o Co, 9 at.%. Um fato curioso é que a presença da estrutura tetragonal não inibe o fenômeno da supercondutividade, por exemplo, ao redor de 50 K, nestes materiais. Nós temos desenvolvido estudos nestes compostos aplicando uma metodologia um pouco distinta das descritas aqui e com o objetivo de relacionar as propriedades de transporte e magnéticas no estado normal com o teor de Oxigênio em amostras produzidas sob atmosfera oxidante e vácuo.⁸⁶

Outras substituições importantes são as do Ni⁷⁵, Zn^{29,87} e Ga.⁸⁷ No caso do Ni, que apresenta limite de solubilidade de aproximadamente 13 at.%, resultados de difração de raios-X mostram que o parâmetro de rede *a* cresce, *b* decresce com a concentração de Ni sem, entretanto, experimentarem uma transição ortorrômbica-tetragonal. Experimentos de termogravimetria demonstram que os sítios que o Ni ocupa são aqueles ao redor do átomo de Ítrio na estrutura 123. A temperatura crítica supercondutora decresce com a concentração de Ni de forma suave até aproximadamente 13 at.%, onde apresenta T_c da ordem de 40 K.

As substituições de Zn, no plano adjacente ao Ítrio,

e Ga, no plano basal, também são de grande interesse pois muitas teorias atuais²³ estão baseadas na importância dos estados de vacância 3d dos sítios do Cu no plano basal, os quais, em princípio, forneceria uma correlação antiferromagnética necessária para o acoplamento dos portadores de supercorrentes. Como o Zn, de estrutura eletrônica $3d^{10}4s^2$ e valência 2^+ , e o Ga, $3d^{10}4s^24p^1$ e valência 3^+ , não abrigam o inconveniente de apresentarem a banda 3d incompleta e, portanto sem a presença de momentos magnéticos associados aos estados 3d. Estes estudos podem confrontar o significado dos planos basais e medianos para as propriedades supercondutoras destes materiais. A presença do Zn nos planos medianos em concentrações da ordem de 15 at.% mantém a estrutura ortorrômbica com pequenas alterações nos eixos a e b. Por outro lado, a temperatura crítica supercondutora decresce de forma contínua a zero ($\cong 15$ at.%) em função do teor do substituinte. Já a substituição do Cu por Ga nos planos basais em níveis de 5 at.% produzem uma transição ortorrômbica-tetragonal, mantendo a temperatura supercondutora preservada ao redor de 70 K até concentrações da ordem de 20 at.% de Ga. A questão que emerge é, uma vez que os planos adjacentes ao Itrio parecem não apresentarem papel mais importante que os planos basais no fenômeno da supercondutividade, porque a substituição de Zn, que ocorre no plano mediano, destrói mais rapidamente a supercondutividade que Ga? Esta também

parece ser até o momento uma questão em aberto.

Resumindo os resultados destas substituições na tabela II-2, podemos retirar algumas conclusões mais gerais que as mencionadas durante cada substituição em particular.

METAL	ESTRUTURA ELETRONICA	LOCALIZAÇÃO ESTRUTURAL	ESTRUTURA FINAL
Fe ³⁺	3d ⁵ 4s ²	Cu(t,m)	TETRAGONAL
Co ³⁺	3d ⁶ 4s ²	Cu(t)	TETRAGONAL
Ni ²⁺	3d ⁸ 4s ²	Cu(m)	ORTORRÔMBICA
Zn ²⁺	3d ¹⁰ 4s ²	Cu(m)	ORTORRÔMBICA
Ga ³⁺	3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	Cu(t)	TETRAGONAL

Tabela II-2- Resumo das substituições discutidas mostrando o substituinte, sua estrutura eletrônica, qual plano substitui na estrutura do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e a estrutura final encontrada depois da substituição.

A primeira conclusão importante retirada da tabela II-2 é que o estado de valência do átomo substituinte do Cu na estrutura cristalina seleciona o sítio substituído. A presença de substituintes com valência 3⁺ ocorre apenas

no plano basal da estrutura ortorrômbica, enquanto aqueles com valência 2^+ ocupam preferencialmente o plano mediano. Uma outra característica importante é o fato que as substituições que ocorrem no plano basal provocam desordem. Um exemplo é o caso do Co, que prefere uma coordenação octaedral quando substitui o Cu no plano basal e transforma a estrutura ortorrômbica em tetragonal. Aparentemente esta mudança estrutural ocorre para que o Co encontre um ambiente mais favorável a sua coordenação octaedral. O mesmo argumento pode ser aplicado ao Fe e Ga.

Para o Ni e Zn os efeitos devem ser diferentes. No caso do Ni^{2+} pode ocorrer um aumento de tolerância dos íons d^8 para a coordenação 5. De maneira contrária, o Zn^{2+} , com d^{10} , tenderia ir para uma coordenação tetraedral. É importante salientar que os limites de solubilidade do Zn e Ni são muito baixos, da ordem de 30 % daqueles observados no Co e Fe, o que reforçaria estas possíveis tolerâncias. Discutiremos um pouco mais este ponto nos resultados experimentais.

REFERENCIAS

- 1- E. A. Early, C. L. Seaman, K. N. Yang e M. B. Maple, Am. J. Phys. July (1988).
- 2- J. Monecke, Phys. Stat. Sol., K 43 (1987).
- 3- Veja, por exemplo, Proceedings of the Symposium on High Temperature Superconducting Materials, University of North Carolina, Chapel Hill, N. C., editado por W. E. Hatfield e J. H. Miller, Jr., M. Dekker, New York (1988).
- 4- C. Allgeier, J. S. Schilling e E. Amberger, Phys. Rev. B35, 8791 (1987).
- 5- S. M. Fine, M. Greenblatt, S. Simizu e S. A. Friedberg, Phys. Rev. B36, 5716 (1987).
- 6- W. J. Gallagher, R. L. Sandstrom, T. R. Dinger, T. M. Shaw e D. A. Chance, Solid State Commun. 63, 147 (1987).
- 7- M. M. Garland, Appl. Phys. Lett. 51, 1030 (1987).
- 8- I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, M. A. Vaidya e R. M. Iyer, Appl. Phys. Lett. 51, 1367 (1987).
- 9- D. U. Gubser, R. A. Hein, S. H. Lawrence, M. S. Osofsky, D. J. Schrodtt, L. E. Toth e S. A. Wolf, Phys. Rev. B35, 5350 (1987).
- 10- J. J. Rhyne, D. A. Neuman, J. A. Gotaas, F. Beech, L. Toth, S. Lawrence, S. Wolf, M. Osofsky e D. U. Gubser, Phys. Rev. B36, 2294 (1987).
- 11- M. J. Cima, R. Chiu e W. R. Rhine, Proceedings of the MRS Boston Symp., pág. 241 (1987).

- 12- E. A. Pinheiro, F. Galembeck, R. F. Jardim e S. Gama, XI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú, maio 1988.
- 13- L. Bizaio, M. A. F. de Lima, R. F. Jardim, E. A. Pinheiro e F. Galembeck, I Encontro Estadual Sobre Novos Materiais (I ENOMAT), Rio de Janeiro, pág. 308, setembro 1988.
- 14- W. P. Beyermann, B. Alavi e G. Grüner, Phys. Rev. B35, 8826 (1987).
- 15- L. C. Bourne, M. L. Cohen, W. N. Creager, M. F. Crommie e A. Zettl, Phys. Lett. A 123, 34 (1987).
- 16- K. G. Frase, E. G. Liniger D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc. 70, C204 (1987).
- 17- D. L. Kaiser, F. Holtzberg, B. A. Scott e T. R. McGuire, Appl. Phys. Lett. 51, 1040 (1987).
- 18- G. R. Wagner, A. J. Panson e A. I. Braginski, Phys. Rev. B36, 5727 (1987).
- 19- S. I. Lee, J. P. Golben, S. Y. Lee, X. D. Chen, Y. Song, T. W. Noh, R. D. McMichael, J. R. Gaines, D. L. Cox e B. R. Patton, Phys. Rev. B36, 2417 (1987).
- 20- L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, T. Siegrist, R. B. van Dover, L. W. Rupp, B. Batlogg, R. J. Cava e D. W. Murphy, Nature 328, 601 (1987).
- 21- I. K. Schuller, D. G. Hinks, M. A. Beno, D. W. Capone II, L. Sodherholm, J. P. Locquet, Y. Bruynseraed, C. U. Segre e K. Zhang, Solid State Commun. 63, 385 (1987).
- 22- A. Prince, Alloy Phase Equilibria, Elsevier Publishing Company, New York - 1966, pág. 143.

- 23- Veja maiores detalhes no capítulo 4.
- 24- R. M. Hazen, *Scientific American* 52, Junho (1988).
- 25- R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 2, Wiley - New York, (1964), pág. 390.
- 26- X. Sishen, Y. Cuiyng, W. Xiaojing, C. Guangcan, F. Hanjie, C. Wei, Z. Yuqing, Z. Zhongxian, Y. Qiansheng, C. Genghua, L. Jingkui e L. Fanghua, *Phys. Rev.B*, 2311 (1987).
- 27- Ver referência 25, pág. 401.
- 28- Ver referência 25, pág. 405.
- 29- G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gravin, F. H. Streitz, A. Bakhshai e C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1446 (1988).
- 30- I. Felner, I. Nowik e Y. Yeshurun, *Phys. Rev.* B36, 3923 (1987).
- 31- I. Felner e B. Barbara, *Phys. Rev.* B37, 5820 (1988).
- 32- S. R. Ovshinsky, R. T. Young, D. D. Allred, G. DeMaggio e D. A. Van der Leeden, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2579 (1987).
- 33- J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang e M. S. Kleefisch, *Phys. Rev.* B36, 3608 (1987).
- 34- Y. LePage, W. R. McKinnon, J. M. Tarascon, L. H. Greene, G. W. Hull e D. M. Hwang, *Phys. Rev.* B35, 7245 (1987).

- 35- D. J. Eaglesham, C. J. Humphreys, N. MacNalford, W. J. Clegg, M. A. Harmer e J. D. Birchall, Appl. Phys. Lett. 51, 457 (1987).
- 36- P. Bordet, C. Chaillout, J. J. Capponi, J. Chenavas e M. Marezio, Nature 327, 687 (1987).
- 37- A. Renault, G. J. McIntyre, G. Collin, J. P. Pouget e R. Comes, J. Phys. 48, 1407 (1987).
- 38- C. C. Torardi, E. M. McCarron, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight e D. E. Cox, Solid State Commun. 64, 497 (1987).
- 39- J. S. Swinnea e H. Steinfink, J. Mater. Res. 2, 424 (1987).
- 40- D. E. Cox, A. R. Moodenbaugh, J. J. Hurst e R. H. Jones, J. Phys. Chem. Sol. 49, 47 (1988).
- 41- T. Siegrist, S. Sunshine, D. W. Murphy, R. J. Cava e S. M. Zahurak, Phys. Rev. B 35, 7137 (1987).
- 42- J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveu, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence e R. Tournier, Europhys. Lett. 3, 1310 (1987).
- 43- G. Calestani e C. Rizzoli, Nature 328, 606 (1987).
- 44- F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro e R. S. Roth, Phys. Rev. B 35, 8778 (1987).
- 45- P. P. Freitas e T. S. Plaskett, Phys. Rev. B 36, 5723 (1987).
- 46- G. Van Tendello e S. Amelinckx, Phys. Stat. Sol. 103, K1 (1987).
- 47- R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, H. K. Mao, C. G. Hadjidiacos, P. H.

- Hor, R. L. Meng e C. W. Chu, Phys. Rev. B35, 7238 (1987);
Erratum B36, 3966 (1987).
- 48- A. Ourmazd, J. A. Rentschler, W. J. Skoepol e D. W. Johnson, Jr., Phys. Rev. B36, 8914 (1987).
- 49- H. W. Zandbergen, Y. K. Huang, M. J. V. Menken, J. N. Li, K. Kadowaki, A. A. Menovsky, G. Van Tendeloo e S. Amelinckx, Nature 332, 620 (1988).
- 50- C. C. Torardi, E. M. McCarron, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight e D. E. Cox, Solid State Commun. 64, 497 (1987).
- 51- G. Van Tendeloo, H. W. Zandbergen, T. Okabe e S. Amelinckx, Solid State Commun. 63, 969 (1987).
- 52- D. W. Murphy, S. A. Sunshine, R. B. van Dover, R. J. Cava, B. Batlogg, S. M. Zahurak e L. F. Schneemeyer, Phys. Rev. Lett. 58, 1888 (1987).
- 53- J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, B. G. Bagley, E. M. Vogel e Y. LePage, in Proceedings of the MRS Anaheim Symp. (1987), pág. 65.
- 54- J. P. Burger, L. Lesueur, M. Nicolas, J. N. Daou, L. Dumoulin e P. Vajda, J. Phys. 48, 1419 (1987).
- 55- K. N. Tu, S. I. Park e C. C. Tsuei, in Proceedings of the MRS Boston Symp. (1987), pág. A 3.7.
- 56- P. Strobel, J. J. Caponni, M. Marezio e P. Monod, Solid State Commun. 64, 513 (1987).
- 57- R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak e D. Werder, Phys. Rev. B36, 5719 (1987).
- 58- Y. Kubo, J. Tabuchi, T. Yoshitake, Y. Nakabayashi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi, M. Yonezawa e T. Satoh, in

- Proceedings of the MRS Anaheim Sympos., (1987), pág. 265.
- 59- J. M. Tarascon, L. H. Greene, B. G. Bagley, W. R. McKinnon, P. Barboux e C. W. Hull, in Novel Superconductivity, Wiley 1987, pág. 705.
- 60- R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak e D. Werder, Nature 329, 423 (1987).
- 61- A. Ourmazd, J. C. H. spence, M. O'Keefe, R. J. Graham, D. W. Johnson, Jr., J. A. Rentschler e W. W. Rhodes, in MRS Anaheim Symp. (1987), pág. 153.
- 62- G. Van Tendeloo, H. W. Zandbergen e S. Amelinckx, Solid State Commun. 63, 389 (1987).
- 63- F. A. Otter, J. I. Budnick, B. R. Weinberger, L. Lynds, D. P. Yang, S. F. Galasso, M. Filipkowski, W. A. Hines e D. M. Potrepka, in Proceedings of the MRS Boston Symp. (1987), pág. 443.
- 64- S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser e F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. 59, 1768 (1987).
- 65- Y. Hasegawa e H. Fukuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L322 (1987).
- 66- Y. Tajima, M. Hikita, T. Ishii, H. Fuke, K. Sugiyama, M. date, A. Yamagishi, A. Katsui, Y. Hidaka, T. Iwata e S. Tsurumi, Phys. Rev. B37, 7956 (1988).
- 67- T. R. Dinger, T. K. Worthington, W. J. Gallagher e R. L. Sandstrom, Phys. Rev. Lett. 58, 2687 (1987).
- 68- Veja por exemplo, Z. Fisk, J. D. Thompson, E. Zirngiebl, J. L. Smith e S. W. Cheong, Solid State Commun. 62, 743 (1987), M. B. Maple, K. N. Yang, M. S.

- Torikachvili, J. M. Ferreira, J. J. Neumeier, H. Zhou, Y. Dalichaouch e B. W. Lee, *Solid State Commun.* 63, 635 (1987), J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull e E. M. Vogel, *Phys. Rev.* B36, 226 (1987).
- 69- M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, G. L. E. Peng, F. R. Szofran, P. H. Hor e C. W. Chu, in *Proceedings of the MRS Anaheim Symp.* (1987), pág. 69.
- 70- Z. Q. Rui, C. L. Zhao, Q. Y. Tai, C. Z. Yao, G. W. Yan, Z. Yong, P. G. Gang, Z. Han, X. J. Sheng, Z. N. Jian, Y. D. Qi, H. Z. Hui, S. S. Fang, F. M. Hu e Z. Tao, *Solid State Commun.* 63, 535 (1987).
- 71- M. Ausloos, C. Laurent, H. W. Vanderschueren, A. Rulmont e P. Tarte, *Solid State Commun.* 68, 539 (1988).
- 72- R. F. Jardim, *Comunicação Privada*.
- 73- X. Yuhuan, L. Zhongrong, L. Chaorui, L. Bin, L. Xianduan, W. Hong e L. Wu, *Mod. Phys.* B6, 259 (1987).
- 74- T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, N. P. Singh, R. L. Opila, B. Batlogg, L. W. Rupp e D. W. Murphy, *Phys. Rev.* B36, 8365 (1987).
- 75- J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz e S. A. Sunshine, *Phys. Rev.* B37, 7458 (1988).
- 76- N. G. Suresha, S. Higo, Y. Hakuraku, T. Otawa, Y. Honjo e T. Ogushi, *Int. J. Mod. Phys.* B4, 435 (1988).
- 77- A. F. Hepp, J. R. Gaier, P. D. Hamburger e J. J. Pouch, in *Processing and Applications of High T_c Superconductors*, ed. por W. E. Mayo (1988), pág. 213.

- 78- F. H. Streitz, M. Z. Cieplak, G. Xiao, A. Gavrin, A. Bakhshai e C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. 52, 927 (1988).
- 79- G. Xiao, F. H. Streitz, M. Z. Cieplak, A. Bakhshai, A. Gavrin e C. L. Chien, Phys. Rev. B38, 776 (1988).
- 80- J. T. Lue, J. H. Kung, H. H. Yen, Y. C. Chen e P. T. Wu, Mod. Phys. Lett. 2, 589 (1988).
- 81- Y. Saito, T. Noji, A. Endo, N. Higuchi, K. Fujimoto, T. Oikawa, A. Hattori e K. Furuse, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L832 (1987).
- 82- Y. Saito, T. Noji, A. Endo, N. Matzuzaki e N. Higuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L834 (1987).
- 83- Y. D. Yao, A. Krol, Y. H. Kao, C. Walters, S. Spagna, J. Althoff, S. Woronick, L. Y. Jang e F. Xu, in Proceedings of the MRS Pittsburg Symp., (1988), pág. 407.
- 84- J. H. Kung, H. H. Yen, Y. C. Chen, C. M. Wang e P. T. Wu, in Proceedings of the MRS Pittsburg Symp., (1988), pág. 785.
- 85- Y. Maeno, M. Kato, Y. Aoki e T. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1982 (1987), Y. Maeno, T. Tomita, M. Kyogoku, S. Awaji, Y. A. Oki, K. Oshino, A. A. Minami e T. Fujita, Nature 328, 512 (1987).
- 86- A. J. S. Machado, E. Pinheiro, A. J. P. Andrade e R. F. Jardim, a ser apresentado em International Conference on Transport Properties of Superconductors, Rio de Janeiro, maio de 1990.
- 87- G. Xiao, M. Z. Cieplak, D. Musser, A. Gavrin, F. H. Streitz, C. L. Chien, J. J. Rhyne e J. A. Gotaas, Nature 332, 238 (1988).

Depois de discutirmos a preparação de amostras e a estrutura cristalina vamos agora descrever algumas das propriedades magnéticas e de transporte dos óxidos de alta temperatura crítica supercondutora. Iniciaremos o capítulo com a discussão das propriedades magnéticas, onde será dada ênfase àquelas propriedades que eventualmente serão utilizadas nas nossas discussões futuras. A segunda parte será reservada às propriedades de transporte.

Discutiremos, nesta primeira parte, os dados de magnetização e susceptibilidade magnética apresentados na literatura e como estes novos materiais se comportam frente aos tradicionais materiais diamagnéticos e paramagnéticos. Ao final da secção, discutiremos, de forma breve, o comportamento vítreo atribuído a estes óxidos.

3.1- Magnetização e Susceptibilidade Magnética

O parâmetro mais importante no magnetismo é a chamada magnetização, M , a qual fornece a susceptibilidade magnética, χ , através da expressão $M =$

$4\pi\chi H$, H sendo o campo magnético. No estado diamagnético, abaixo de T_c , a magnetização assume valores negativos, e com isto, também a susceptibilidade magnética. Para um diamagnético perfeito $M = -H$, significando que $\chi = -1/4\pi$ (por unidade de volume no sistema cgs). Estes óxidos não são materiais perfeitos e medidas de magnetização dependem da história do experimento, como discutiremos a seguir.

Muitos experimentos envolvendo magnetização são efetuados utilizando o dispositivo supercondutor de interferência quântica (Magnetômetro SQUID), o qual é um instrumento de medidas dc. Várias outras técnicas clássicas como o magnetômetro de amostra vibrante ou balanças de Faraday ou Guoy, são também utilizadas.

Por outro lado, medidas de susceptibilidade magnética podem ser facilmente obtidas através de aparatos conhecidos como ponte de indutância mútua, em geral operando em frequências baixas, da ordem de 200 Hz.^{1,2} Existem evidências de que o sinal da susceptibilidade magnética nas vizinhanças da temperatura crítica supercondutora obtido em uma ponte de indutância revela transição mais larga que a observada através de magnetização dc, quando os experimentos são efetuados em uma mesma amostra.³ Por outro lado, Jean-Marie Tarascon e colaboradores⁴ mostraram que o inverso também pode ser observado, ou seja, a transição supercondutora obtida por medida de susceptibilidade ac apresentar largura de

transição mais estreita que a obtida por medida dc.

Estas discussões envolvem qual o tipo de supercondutor em que estes materiais são classificados. Certamente eles são supercondutores do tipo II e apresentam dois campos críticos: um chamado de campo crítico inferior, H_{c1} , e o outro chamado de campo crítico superior, H_{c2} . Nos experimentos de magnetização, quando o campo aplicado é menor, em magnitude, que H_{c1} , um supercondutor tipo II ideal responde a este campo como um diamagnético perfeito e nenhum fluxo magnético penetra no material. Muitos dos experimentos de susceptibilidade magnética são efetuados em campos magnéticos muito menores que H_{c1} (H_{c1} sendo da ordem de 500 Gauss a 4,2 K para o composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), algumas vezes em campos na faixa de 10^{-2} Gauss,⁵ de forma que as amostras exibem comportamento de um supercondutor tipo I, através da exclusão e expulsão do fluxo magnético. Quando o campo aplicado é maior que o valor de H_{c1} , o fluxo magnético penetra no material fazendo com que a parte imaginária da susceptibilidade ac seja mensurável, crescendo assim as perdas por histereze.

De uma maneira geral, a susceptibilidade magnética de um material sujeito a um campo H e temperatura T no estado supercondutor depende do caminho no diagrama de fase H-T que o experimento percorre até um ponto dado. Existem dois tipos de medidas que são usualmente utilizadas para poder quantificar esta dependência de

caminho.

a) O primeiro experimento, chamado de resfriamento a campo zero (RCZ), consiste em resfriar o material supercondutor a temperaturas abaixo de T_c na ausência de campo magnético. Depois, aciona-se um campo de baixa magnitude e as medidas de susceptibilidade são efetuadas no aquecimento do material. Sob estas condições o supercondutor exibe o que é chamado exclusão do fluxo magnético ou blindagem diamagnética, o que significa que o campo magnético não penetra no material. A medida de susceptibilidade magnética volumétrica, neste caso, apresenta grandes valores negativos e deveria ser, em magnitude, $1/4\pi$, correspondendo à completa exclusão do fluxo. Na prática, entretanto, a exclusão do campo não é perfeita. Para uma comparação precisa da susceptibilidade medida com seu valor ideal, algum cuidado deve ser tomado na correção dos dados devido à geometria do material via o fator de desmagnetização.

2) O segundo experimento, chamado de resfriamento com campo (RC), consiste em resfriar a amostra na presença de um campo magnético de baixa magnitude, e fazer as medições da susceptibilidade durante o processo de resfriamento. Sob estas condições, o supercondutor exibe o que é chamado efeito Meissner ou expulsão do fluxo. Algumas vezes, após o resfriamento, a susceptibilidade é medida durante o processo de aquecimento da amostra. Nos dois procedimentos os mesmos valores são encontrados para

a susceptibilidade magnética. Nossos resultados de susceptibilidade magnética mostrados a seguir, seguiram, em sua grande maioria, este último procedimento experimental.

Para um mesmo campo magnético, H , e mesma temperatura, $T < T_c$, um óxido supercondutor expõe menos fluxo magnético quando é resfriado com campo (RC), que quando o exclui no processo de resfriamento a campo zero (RCZD). A diferença entre os dois valores descritos acima é chamado de fluxo retido (trapped flux). Desta forma, a susceptibilidade magnética é menor, em magnitude, para o efeito Meissner que para a blindagem diamagnética.

Em geral, experimentos envolvendo efeito Meissner ou expulsão do fluxo magnético são efetuados conjuntamente com os de blindagem diamagnética ou exclusão do fluxo para a mesma amostra.

Outros fatores importantes presentes nas medidas de susceptibilidade ac nestes óxidos são aqueles associados às variáveis envolvidas nos experimentos e às características intrínsecas das amostras. Para discutirmos um pouco deste ponto vamos descrever melhor a susceptibilidade magnética ac.

A susceptibilidade magnética de um material é definida a partir de duas contribuições,

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (1)$$

sendo χ' a parte real ou termo de dispersão e, χ'' sendo a parte imaginária ou termo de absorção. Muitos dos resultados listados na literatura envolvem a determinação de da contribuição real ou termo de dispersão da susceptibilidade ac.

Nos experimentos de susceptibilidade magnética ac existe uma forte dependência dos parâmetros envolvidos como a frequência utilizada na operação da ponte, a magnitude do campo aplicado e a porosidade do material.

Rao e seus colaboradores⁶ investigaram a dependência de χ' e χ'' em função da temperatura para o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O aumento da frequência resulta no alargamento e deslocamento do pico da parte imaginária, χ'' , para menores temperaturas e a parte real, χ' , cresce com a frequência correspondendo a uma menor blindagem magnética. Por outro lado, χ' e χ'' obtidas em frequências de 10, 100 e 1000 Hz, na região supercondutora são virtualmente independentes da frequência, porém com forte dependência do campo magnético aplicado.^{7,8} Outros resultados importantes foram apresentados por Chen e seus colaboradores,⁹ onde a dependência de χ' e χ'' como função da porosidade do material foi estudada. O material denso apresentou características magnéticas melhores que aqueles apresentando grande porosidade. Estes resultados indicam a importância da porosidade nas propriedades destes materiais como, por exemplo, o fluxo retido devido a

possíveis inhomogeneidades.

Muitos autores também tem observado histereses nas curvas de magnetização destes óxidos, confirmando que a magnetização depende de como o campo magnético é aplicado.¹⁰⁻¹²

As propriedades magnéticas destes óxidos no estado diamagnético foram descritas acima de forma breve. Porém, a dependência da susceptibilidade no estado normal também pode fornecer informações importantes na discussão que ora fazemos.

Acima da temperatura de transição supercondutora a susceptibilidade magnética de um óxido supercondutor apresenta uma contribuição independente da temperatura, χ_0 , e um termo do tipo Curie-Weiss, ou seja,

$$\chi(T) = \chi_0 + N\mu^2/3k_B(T + \Theta) \quad (2)$$

ou

$$\chi(T) = \chi_0 + C/(T + \Theta) \quad (3)$$

onde C é chamada de constante de Curie e Θ é a temperatura de Curie-Weiss. Em geral, χ_0 é considerada como sendo a susceptibilidade de Pauli, a qual é a contribuição dos portadores livres degenerados. O valor positivo de Θ , característico destes óxidos, é um indicativo de acoplamento antiferromagnético, enquanto um

valor negativo deveria corresponder ao acoplamento ferromagnético. Acima de T_c , o inverso da susceptibilidade magnética, $1/\chi$, como função da temperatura obedece uma relação linear, indicando um comportamento paramagnético. Para alguns compostos, o termo independente da temperatura, χ_0 , é zero, como observado por Tarascon et al.¹³ e Kagoshima et al.,¹⁴ e amostras sinterizadas em vácuo, portanto não apresentando propriedades supercondutoras, apresentam o mesmo comportamento linear para temperaturas abaixo de T_c , fornecendo valores mais precisos de θ . Os momentos magnéticos, μ , apresentam valores muito próximos dos valores $g[J(J+1)]^{1/2}$ atribuídos aos átomos de terras raras, onde g é o fator de Landé, e J é o número quântico de momento angular total. Para estes resultados, o sinal de θ indica que os íons terras raras interagem antiferromagneticamente.^{13,15} Estes resultados fornecem evidências de que os íons magnéticos de terras raras estão muito próximos de um completo desacoplamento dos planos de Cu-O presentes na estrutura e responsáveis pela supercondutividade, indicando que o fenômeno da supercondutividade deve ser anisotrópico.

Estudos mais apurados de difração de Neutrons em baixas temperaturas e no estado diamagnético mostram que os momentos magnéticos dos átomos de Gd, em $GdBa_2Cu_3O_7$, são alinhados antiferromagneticamente abaixo de aproximadamente 2,2 K. O momento ordenado é de

aproximadamente $7,4 \mu_B$, onde μ_B é o Magneton de Bohr, como medido por vários grupos.¹⁶⁻¹⁸ Também o composto $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, a temperaturas da ordem de 0,5 K, se ordena em um arranjo bidimensional onde cadeias de spins estão alinhadas ferromagneticamente com cadeias adjacentes acopladas antiferromagneticamente.¹⁶ Uma outra evidência destes ordenamentos antiferromagnéticos é observada no composto $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, o qual se ordena abaixo de 1 K.¹⁹

O composto semicondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ exibe antiferromagnetismo nas vizinhanças de 500 K com $\mu = 0,48 \mu_B$ ao longo da direção c da célula tetragonal e com dois acoplamentos antiferromagnéticos: 1) um entre os dois planos medianos de Cu-O, adjacentes aos átomos de terras raras; e 2) um outro no plano basal.²⁰ Dados de calor específico sustentam estes resultados de ordenamento antiferromagnético no limite de baixas temperaturas.²¹

Um outro aspecto importante que as propriedades magnéticas dos óxidos supercondutores apresentam é o comportamento vítreo. Irreversibilidades, metaestabilidades, histereses magnéticas, magnetização remanente dependente do tempo, são todas propriedades associadas ao estado vítreo e foram observadas por diversos grupos.²²⁻²⁶ Nas medidas de susceptibilidade magnética é observado que o procedimento de resfriamento em campo zero (RCZ) sempre apresenta histerese enquanto o resfriamento com campo (RC) é muito mais estável. Müller e seus colaboradores^{27,28} discutiram o fluxo retido e

estado vítreo supercondutor em compostos La-Ba-Cu-O, os quais o RCZ no estado diamagnético é metaestável. Eles sustentam a idéia de que o pequeno comprimento de coerência nestes materiais deve causar um enfraquecimento do potencial dos pares ligados nas superfícies e interfaces do material, e isto seria responsável pela existência de junções Josephson nas maclas (twin boundaries), os quais são considerados como dando origem ao estado vítreo.

A relaxação isotérmica da magnetização em RCZ também foi discutida em termos de vidros de spin, com a magnetização decaindo como função do tempo através da relação $M(t) \propto \ln(t/t_0)$, em intervalos de tempo variando em quatro ordens de grandeza.²⁹ Uma expressão algébrica para a dependência temporal do fluxo retido em amostras tubulares de $YBa_2Cu_3O_7$, $M \propto t^{-\alpha}$, com $0,005 < \alpha < 0,034$ na faixa de temperatura de 30 - 70 K, também foi listada na literatura.³⁰

A literatura sobre as propriedades magnéticas nestes materiais é muito grande e deixaremos de comentar alguns aspectos importantes como quantização do fluxo, campos críticos e ressonâncias.

3.2- Propriedades de Transporte

De maneira análoga às propriedades magnéticas, as propriedades de transporte destes óxidos são fortemente dependentes de seu caráter granular, em particular dos contornos de grãos. Vamos discutir, primeiramente, um pouco deste comportamento. Um fato marcante é que a queda da resistividade para valor nulo ocorre em temperaturas acima daquelas observadas nas medidas magnéticas. Este fato evidencia ainda mais o caráter granular destes óxidos. Cada grão supercondutor presente no material contribui no sentido de diminuir a sua resistividade apenas quando são unidos, e formando caminhos conexos, ou quando contribuem parcialmente através de caminhos no interior do material. Em qualquer tipo de medição envolvendo uma diferença de potencial entre dois pontos quaisquer do material, a corrente que atinge um dado grão deve ser desviada ou conduzida através das porções supercondutoras presentes neste material. A formação parcial de caminhos apresentando resistividade nula faz com que o comportamento da resistividade como função da temperatura apresente uma queda a temperaturas superiores daquelas observadas nas medidas de magnetização ou susceptibilidade magnética.³¹ À medida que mais e mais grãos começam a apresentar características supercondutoras, grupos adjacentes e conglomerados podem formar um circuito fechado de material supercondutor, e assim existe a possibilidade de que um mecanismo envolvendo uma corrente do tipo filamentar possa causar o

fato da resistividade cair a valores menores de forma mais rápida que a susceptibilidade magnética. Eventualmente, caminhos supercondutores completos podem ser formados entre os dois contatos da medida, e o estado de resistência nula pode ser observado muito antes de todos os grãos se tornarem supercondutores.

Matematicamente, a resistividade granular pode ser tratada como um problema típico de percolação, sendo que o estado de resistividade nula deve ocorrer perto do seu limite de percolação. Alguns grupos atribuem a presença de transições supercondutoras estreitas nas medidas de resistividade versus temperatura à formação de caminhos que percolam no interior do material.^{32,33} Por outro lado, em supercondutores homogêneos os caminhos de resistência nula percorridos pela corrente elétrica podem ser ao longo da superfície do material. Mas o fato importante que gostaríamos de dar ênfase é o caráter granular destes materiais, particularmente os contornos de grãos (grain boundaries), que controlam muitas das propriedades macroscópicas nestes materiais como a resistividade, difusão de Oxigênio, reatividade química, elasticidade e densidade de corrente crítica. Sendo assim, vamos discutir um pouco das propriedades de transporte destes materiais começando pelos estudos dos contornos de grãos, quais as possíveis causas da união fraca entre os grãos (weak links), e qual sua relação sobre a resistividade e a densidade de corrente crítica.

A seguir, sempre nos atendo ao problema microestrutural, vamos discutir um pouco da condutividade térmica, que será de interesse para uma melhor discussão dos nossos dados.

3.2.1- Resistividade e Densidade de Corrente

Enquanto medidas de susceptibilidade magnética são os melhores indicadores termodinâmicos do estado supercondutor, uma vez que a magnetização é uma variável termodinâmica de estado, a resistividade é muito mais fácil de ser medida e pode ser uma alternativa para o estudo do estado granular e também um guia para possíveis aplicações dos óxidos supercondutores.

Como dito anteriormente, as propriedades de transporte dos óxidos supercondutores de alta corrente crítica são fortemente dependentes dos seus contornos de grãos. Se nos supercondutores metálicos convencionais os contornos de grãos atuam como centros efetivos de "pinning" do fluxo magnético e são parcialmente responsáveis por altos valores de corrente crítica, o mesmo não pode ser atribuído a estes óxidos. Nestes materiais, os contornos de grãos tem sido classificados como fonte de problemas, proporcionando as baixíssimas densidades de corrente crítica que exibem os materiais

policristalinos. O pequeno comprimento de coerência faz com que suas propriedades elétricas e magnéticas sejam fortemente sensíveis a possíveis inomogeneidades microestruturais, revelando assim severas exigências sobre a qualidade dos contornos de grãos para possíveis aplicações e abrindo um vasto campo de estudos. De uma maneira geral, as propriedades eletromagnéticas dos óxidos supercondutores, incluindo a magnetização e a susceptibilidade ac, são consistentes com um modelo no qual os grãos destes materiais são conectados por junções Josephson, implicando na presença das chamadas uniões fracas (weak links) entre dois ou mais grãos, as quais apresentam, em geral, espessura da ordem de 10 Å.³⁴

Entre as diversas causas das uniões fracas entre os grãos poderíamos citar a segregação de impurezas e a presença de materiais fora da estequiometria nos contornos de grãos, micro trincas devido à anisotropia da contração térmica durante o resfriamento das amostras no processo de sinterização, e de certa forma, a desordem estrutural associada com estes contornos. Para uma melhor investigação destas possibilidades, diversos grupos iniciaram trabalhos no estudo da chamada química e estrutura dos contornos de grãos. Vamos abordar alguns resultados e excluir algumas possíveis causas do comportamento observado de uniões fracas (weak links).

Kroeger e seus colaboradores,^{35,36} utilizando espectroscopia Auger em amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

fraturadas, compararam as composições dos contornos de grãos e regiões de fraturas transgranulares expostas sobre a superfície do composto. Todos os picos encontrados no espectro Auger foram atribuídos aos componentes presentes na amostra, ou seja, Y, Ba, Cu e O. Um dado interessante é que a presença de Carbono, ao qual é atribuído como sendo um segregante nocivo aos contornos de grãos, foi raramente detectada na primeira fratura. Depois de intervalos de tempo relativamente longos foi observado o pico de 272 eV, pertencente ao Carbono, porém ele foi atribuído a presença residual do CO_2 e hidrocarbonetos no alto vácuo. A presença de Carbono em diversos espectros Auger, em geral é relacionada ao precursor usual BaCO_3 e a grande afinidade do material para com o CO_2 . Entretanto, outros autores³⁷ suportam os resultados de Kroeger. Um resultado importante foi descrito por Verhoeven e seus colaboradores³⁸ que encontraram a presença de CO_2 nos contornos de grãos de amostras com grãos grandes expostas ao ar por longos intervalos de tempo. Esta contaminação por CO_2 resultou na presença de trincas nos contornos de grãos. Estes resultados indicam a possível importância das microtrincas como a causa do fraco desempenho destes materiais em transportar corrente. Sendo assim, aparentemente a presença de segregação de impurezas nos contornos de grãos não é um fator importante no comportamento de uniões fracas (weak links) nestes materiais.

Análises quantitativas, obtidas por espectroscopia Auger,³⁹ revelaram que os contornos de grãos encontrados em amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizadas a 950 °C, são ricos em Cu (aproximadamente 25 %) e relativamente deficientes em O (aproximadamente 10 %), quando comparados com o composto estequiométrico. Para este fato, foi atribuída a presença de fusão parcial, a qual resultaria em uma sinterização na fase líquida. Existem evidências experimentais, oriundas do estudo do diagrama de fase ternário $\text{YO}_{1,5}\text{-BaO-CuO}$, de que a presença de fusão parcial possa ocorrer em composições ricas em Cu nas vizinhanças do composto estequiométrico entre 950 e 1000 °C.⁴⁰ Este resultado também foi obtido por Babcock e seus colaboradores³⁷ em amostras sinterizadas a temperatura de 975 °C. De forma análoga, Chiang e seus colaboradores⁴¹ encontraram uma forte tendência dos contornos de grãos serem ricos em Cu e pobres em O, mesmo em amostras sinterizadas à temperatura de 880 °C, a qual é significativamente menor que a temperatura *solidus* no diagrama de fase ternário. Sendo assim, aparentemente a fusão parcial não é a causa da não estequiometria dos contornos de grãos.

Um resultado interessante foi apresentado por Kroeger,³⁹ que estudou, através de espectroscopia Auger, a composição dos contornos de grãos e sua influência sobre as propriedades de transporte em amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ estequiométricas e com adição em excesso de 1

a 3 at. % dos cátions metálicos. Amostras ricas em Cu apresentaram contornos de grãos mais ricos em Cu e mais pobres em O, comparados ao composto estequiométrico. A mesma deficiência em O foi encontrada no composto com excesso de Y, porém o contorno de grão apresentou grandes concentrações de Y e Cu. De forma diferente, amostras apresentando excesso de Ba revelaram contornos de grãos ricos em Y, pobres em Cu, e aproximadamente os valores estequiométricos de Ba e O. O comportamento da resistividade como função da temperatura para estas amostras mostrou que pequenas fugas da estequiometria apresentam efeitos significativos nos termos resistivos independente e dependente da temperatura, quando comparados com o composto estequiométrico. Se todos os comportamentos da resistividade podem ser descritos por relações lineares do tipo $\rho(T) = A_0 + B_0 T$, os dados demonstram que A_0 e B_0 são fortemente dependentes da estequiometria e, conseqüentemente dos contornos de grãos. De forma interessante, os dados indicam uma relação inversa entre resistividade e densidade de corrente crítica, fornecendo o fato de que a não estequiometria dos contornos dos grãos não afeta apenas a densidade de corrente, mas atua de forma incisiva na resistividade no estado normal. Os resultados de corrente crítica nas amostras com excesso de Ba indicam maiores valores de J_c que o observado no composto estequiométrico. Estes fatos revelam que a densidade de

corrente crítica nestes materiais é fortemente dependente da composição do contorno de grão, que não é estequiométrico.

Por outro lado, S. Jin e seus colaboradores^{42,43} conseguiram valores de densidade de corrente crítica da ordem 17000 A/cm^2 , na temperatura do Nitrogênio líquido, no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Sem maiores informações sobre os contornos de grãos, estes resultados são atribuídos aos efeitos combinados de densificação, alinhamento de grãos e formação de contornos de grãos "limpos", em amostras produzidas através do processo conhecido por crescimento texturizado (melt texture growth).

O fato é que o problema físico envolvendo a transferência de carga através dos contornos de grãos ainda não está equacionado, em parte pelo fato de existirem diferentes estequiometrias que estes podem assumir. A partir da definição do mecanismo de transporte associado a este particular inconveniente, os dados de resistividade poderão ser interpretados de forma coerente e as possíveis aplicações tecnológicas destes materiais ganharão ânimo.

3.2.2- Condutividade Térmica

Uma das grandes contribuições da condutividade

térmica é a determinação da fração da energia térmica que é transportada pelos portadores de carga e pelas excitações térmicas da rede (fónons). Ela pode fornecer informação sobre a interação electron-fónon, sobre o livre caminho médio dos portadores de calor, e outras propriedades físicas. Em um modelo cinético simples a condutividade térmica, K , é escrita como

$$K = (1/3) Cvl \quad (4)$$

onde C é o calor específico, v é a velocidade do som no meio e l é o livre caminho médio do portador de calor. Entretanto, devido as contribuições da rede, K_c , e dos portadores de carga, K_p , a condutividade térmica de um material é geralmente escrita

$$K = K_c + K_p \quad (5)$$

Na maioria dos metais, a condutividade térmica é dominada pela contribuição dos portadores, que são os electrons, e apresentam valores elevados, devido a grande quantidade de portadores. Estimativas de K_c podem ser obtidas através da lei de Wiedmann-Franz em conjunto com resultados de resistividade. Se os portadores são espalhados elasticamente, então

$$K_c \rho = L_o T \quad (6)$$

onde L_0 é chamado de número de Lorentz e apresenta valor de $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-1}$. Em sistemas granulares a condutividade térmica é fortemente dependente da microestrutura, ou seja da porosidade, tamanho de grãos e contornos de grãos.

Nestes óxidos, já está bastante difundido o fato de que os portadores de calor no estado normal são os fônons, responsáveis por aproximadamente 90 % deste transporte.⁴⁴⁻⁴⁸ Por outro lado, um pouco acima de T_c , a condutividade térmica apresenta um pequeno aumento em magnitude, o qual é atribuído a um aumento na condução da rede (fônons) devido a uma redução no espalhamento dos fônons por pares ligados. De uma maneira geral, todos os dados presentes na literatura são indicativos de que a interação entre os fônons e os portadores de carga é forte e consistente com os mecanismos de condução metálica convencional.

No limite de baixas temperaturas, a condutividade térmica é proporcional a T^3 , comportamento análogo àqueles encontrados em borossilicatos e materiais vítreos em geral.^{49,50}

REFERÊNCIAS

- 1- S. K. Dhar, P. L. Paulose, A. K. Grover, E. V. Sampathkumaran e V. Nagajaran, *J. Phys. F: Met. Phys.* 17, L105 (1987).
- 2- S. K. Malik, A. M. Umarji, D. T. Adroja, C. V. Tomy, R. Prasad, N. C. Soni, A. Mohan e C. G. Gupta, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20, L347 (1987).
- 3- A. R. Moodenbaugh, M. Suenaga, T. Asano, R. N. Shelton, H. C. Ku, R. W. McCallun e P. Klavins, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1885 (1987).
- 4- J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull e T. H. Gebale, *Science* 235, 1373 (1987).
- 5- L. Krusin-Elbaum, A. P. Malozemoff e Y. Yeshurun, *Proceedings of the MRS Boston Symp.*, pág. 221 (1987).
- 6- C. N. R. Rao, P. Ganguly, A. K. Raychaudhuri, R. A. Mohan Ram e K. Sreedhar, *Nature* 326, 856 (1987).
- 7- R. B. Goldfarb, A. F. Clark, A. J. Panson e A. I. Braginski, *Proceedings of the MRS Anaheim Symp.*, pág. 261 (1987).
- 8- K. V. Rao, D. X. Chen, J. Nogués, C. Polits, C. Gallo e J. A. Gerber, *Proceedings of the MRS Anaheim Symp.*, pág. 133 (1987).
- 9- C. X. Chen, R. B. Goldfarb, J. Nogués e K. V. Rao, *J. Appl. Phys.* 63, 980 (1988).
- 10- G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, M. Z. Cieplak, J.

Childress, M. Lu, A. Zwicker e C. L. Chien, Phys. Rev. B36, 2382 (1987).

11- P. Przyslupski, M. Baran, J. Igalson, W. Dobrowolski, T. Skoskiewicz e J. Rauluszkiewicz, Phys. Lett. A124, 460 (1987).

12- P. A. J. deGroot, B. D. Rainford, D. M. Paul, P. C. Lanchester, M. T. Weller, G. Balakrishnan e J. Grasmeyer, J. Phys. F: Met. Phys. 17, L185 (1987).

13- J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, L. H. Greene, G. W. Hull e E. M. Vogel, Phys. Rev. B36, 226 (1987).

14- S. Kagoshima, K. I. Koga, H. Yasouka, Y. Nogami, K. Kubo e S. Hikami, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L355 (1987).

15- M. B. Maple, Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, R. R. Hake, S. E. Lambert, B. W. Lee, J. J. Neumeier, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, H. Zhou, Z. Fisk, M. W. McElfresh e J. L. Smith, Novel Superconductivity, pág. 839 (1987).

16- C. Lin, G. Lu, Z. X. Liu, Y. X. Sun, J. Lan, S. Q. Feng, C. D. Wei, X. Zhu, G. C. Li, Z. H. Shen, Z. Z. Gan, F. X. Chen, J. W. Chen, N. Li e J. S. Liu, Solid State Commun. 64, 691 (1987).

17- J. van den Berg, C. J. van der Beek, P. H. Kes, J. A. Mydosh, G. J. Nieuwenhuys e L. J. de Jongh, Solid State Commun. 64, 699 (1987).

18- D. M. Paul, H. A. Mook, A. W. Hewat, B. C. Sales, L. A. Boetner, J. R. Thompson e M. Mostoller, Phys. Rev. B37, 2341 (1988).

- 19- A. I. Goldman, B. . Yang, J. Tranquada, J. E. Crow e C. S. Jee, Phys. Rev. B36, 7234 (1987).
- 20- J. Rossat-Mignod, P. Burllet, M. J. G. M. Jurgens, J. Y. Henry e C. Vettier, Physica C152, 19 (1988).
- 21- Veja por exemplo; R. A. Fisher, J. E. Gordon e N. E. Phillips, publicado em J. Superconductivity, outubro (1988).
- 22- G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du e C. L. Chien, Phys. Rev. B35, 8782 (1987).
- 23- C. Godart e L. C. Gupta, Phys. Lett. A120, 427 (1987).
- 24- K. W. Blazey, K. A. Müller, J. G. Bednorz, W. Berlinger, G. Amoretti, E. Buluggiu, A. Vera e F. C. Maticotta, Phys. Rev. B36, 7241 (1987).
- 25- G. W. Cabtree, J. Z. Liu, A. Umezawa, W. K. Kwok, C. H. Sowers, S. K. Malik, B. W. Veal, D. J. Lam, M. B. Brodsky e J. W. Downey, Phys. Rev. B36, 4021 (1987).
- 26- C. Giovannella, G. Collin, P. Rouault e I. A. Campbell, Europhys. Lett. 4, 109 (1987).
- 27- K. A. Müller, M. Takashige e J. G. Bednorz, Phys. Rev. Lett. 58, 1143 (1987).
- 28- G. Deutscher e K. A. Müller, Phys. Rev. Lett. 59, 1745 (1987).
- 29- A. C. Mota, A. Pollini, P. Visani, K. A. Müller e J. G. Bednorz, Phys. Rev. B36, 4011 (1987).
- 30- E. Tijukanov, R. W. Cline, R. Krahn, M. Hayden, M. W. Reynolds, W. N. Hardy, J. F. Corolan e R. C. Thompson, Phys. Rev. B36, 7244 (1987).

- 31- A. Junod, A. Bezingue e J. Muller, *Physica* C152, 50 (1988).
- 32- T. H. Gebale, A. Kapitulnik, M. R. Beasley, R. H. Hammond, D. J. Webb, D. B. Mitzi, J. Z. Sun, A. D. Kent, J. W. P. Hsu, S. Arnason, M. I. Gusman, D. L. Hildenbrand, S. M. Johnson, M. A. Quinlan e D. J. Rowcliff, *Proceedings of the MRS Anaheim Symp.*, pág. 59 (1987).
- 33- D. C. Labalestier, M. Daeumling, P. J. Lee, T. F. Kelli, J. Seuntjens, C. Meingast, X. Cai, J. McKinnel, R. D. Ray, R. G. Dillemburg e E. E. Hellstrom, *Cryogenics* 27, 411 (1987).
- 34- J. R. Clem, *Physica* C153-155, 50 (1988).
- 35- D. M. Kroeger, J. Brynestad e R. A. Padgett, *Appl. Phys. Lett.* 52, 1266 (1988).
- 36- D. M. Kroeger, A. Choudhury, J. Brynestad, R. K. Willians, R. A. Padgett e W. A. Coghlan, *J. Appl. Phys.* 64, 331 (1988).
- 37- S. E. Babcock, T. F. Kelly, P. J. Lee, J. M. Seuntjens, L. A. Lavanier e D. C. Labalestier, *Physica* C152, 25 (1988).
- 38- J. D. Verhoeven, A. J. Bevolo, R. W. McCallum, E. D. Gibson e M. A. Noack, *Appl. Phys. Lett.* 52, 745 (1988).
- 39- D. M. Kroeger, *J. Metals* 41, 14 (1989).
- 40- R. S. Roth, K. L. Davis e J. R. Dennis, *Advanced Ceramic Materials* 2, 303 (1987).
- 41- Y. M. Chang, J. A. S. Ikeda e A. Roshko, *J. Am.*

Ceram. Soc. 70, C388 (1987).

42- S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott e R. A. Fastnacht, Phys. Rev. B37, 7850 (1988).

43- S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht e H. D. Keith, Appl. Phys. Lett. 52, 2074 (1988).

44- C. Uher e A. B. Kaiser, Phys. Rev. B36, 5680 (1987).

45- D. T. Morelli, J. Heremans e D. E. Swets, Phys. Rev. B36, 3917 (1987).

46- A. Jezowski, K. Rogacki, R. Horyn e J. Klamut, Physica C153-155, 1347 (1988).

47- A. Jewoski, J. Mucha, K. Rogacki, R. Horyn, Z. Bukowski, M. Horobiowski, J. Rafalowicz, J. S. Damm, C. Sulkowski, E. Trojnar, A. J. Zaleski e J. Klamut, Phys. Lett. A122, 431 (1987).

48- V. Bayot, F. Delannay, C. Dewitte, J. P. Erauw, X. Gonze, J. P. Issi, A. Jonas, M. K. Alaoui, M. Lambricht, J. P. Michenaud, J. P. Minet e L. Piraux, Solid State Commun. 63, 983 (1987).

49- M. P. Zaitlin e A. C. Anderson, Phys. Rev. B12, 4475 (1975).

50- M. P. Zaitlin, L. M. Scherr e A. C. Anderson, Phys. Rev. B12, 4487 (1975).

4- Teorias Envolvidas na Elucidação do Fenômeno

Esta secção apresenta como objetivo primário uma breve discussão da teoria que descreve muito bem o fenómeno da supercondutividade em metais em geral (teoria BCS) e outras teorias emergentes devido ao aparecimento dos óxidos de alta temperatura crítica supercondutora.

Iniciaremos a discussão através da teoria convencional de BCS. As outras secções serão divididas basicamente em dois blocos. Um primeiro, onde será discutido o modelo de BCS, acoplamento fraco, com acoplamento electron-electron ocorrendo através da interação de troca (exchange) de um ou mais tipo de excitação Bosónica como os tradicionais fónons, excitons ou plasmons. Um segundo bloco, onde serão discutidas as teorias alternativas para a explicação do fenómeno, como por exemplo aquelas envolvendo as interações magnéticas. Este último bloco discutirá o modelo ressonante juntamente com o modelo não-ressonante antiferromagnético.

4.1- Teoria de BCS

A teoria de BCS é baseada na existência de um potencial atrativo de interação entre dois electrons em

uma banda de energia estreita nas vizinhanças do nível de Fermi de um dado composto. Esta configuração permite a existência de um estado fundamental separado de seu primeiro estado excitado por um "gap" de energia. A interação atrativa resulta em um estado ligado de dois electrons (singlete) no espaço recíproco, sendo estes pares de electrons chamados de pares de Cooper. A teoria de BCS pressupõe a formação de pares de Cooper via um potencial atrativo $V(\omega)$. A aproximação mais simples possível é assumir este potencial $V(\omega) = V$, V constante, para aqueles electrons que apresentam energia dentro de um intervalo $E_f \pm E_d$ da energia de Fermi (E_f) e V sendo zero fora deste intervalo. A energia E_d atua como uma energia limite, a qual para o mecanismo fonônico, é igual à energia de Debye, $k_b \Theta_d$, característica das vibrações térmicas da rede, onde Θ_d é a temperatura de Debye. As expressões para o "gap" de energia (E_g) e a temperatura de transição (T_c) são obtidas através de uma equação integral transcendental e fornecem os seguintes resultados

$$T_c = 1,134 \Theta_d \text{ EXP } [-1/\lambda] \quad (1)$$

$$E_g = 4 E_d \text{ EXP } [-1/\lambda] \quad (2)$$

onde $\lambda = V N(E_f)$ é uma constante adimensional e chamada de constante de acoplamento electron-fônon, e $N(E_f)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Existe uma

tendência de λ crescer com o aumento de T_c , como mostrado na tabela 4. Se, entretanto, efetuarmos uma pequena álgebra com as equações (1) e (2), ou seja, multiplicando a equação (1) pela constante de Boltzmann e dividindo (2) por (1), encontraremos uma constante adimensional universal

$$E_g / k_b T_c = 3,528 \quad (3)$$

a qual é independente da forma do potencial $V(w)$.

Ao estudarmos uma aproximação de ordem superior, um efeito importante é levarmos em conta a distorção repulsiva entre os portadores devido ao potencial eletrostático Coulombiano V_c . Sendo assim, definimos a constante adimensional $\mu = \langle V_c \rangle N(E_f)$ em termos de $N(E_f)$ e uma média da interação Coulombiana $\langle V_c \rangle$. Desta forma, a interação via o pseudopotencial Coulombiano μ_p é dada por

$$\mu_p = \mu / [1 + \mu \ln(E_f/E_d)] \quad (4)$$

e a expressão para T_c pode ser escrita

$$T_c = 1,14 \Theta_d \text{EXP}(-1/\lambda - \mu_p) \quad (5)$$

preservando a validade da equação (3). A Tabela IV-1 apresenta valores de μ_p para alguns dos velhos e novos supercondutores. O chamado valor canônico de $\mu_p = 0,13$ descrito por Weber⁹ pode ser utilizado de uma maneira

TABELA IV-1- Constante de interação electron-fonon, λ , e pseudopotencial de interação Coulombiano μ_p para alguns supercondutores.

MATERIAL	T_c (K)	λ	μ_p	REFERENCIA
Ru	0,49	0,47	0,15	no. 2
Zr	0,61	0,22	0,17	no. 2
Os	0,66	0,44	0,12	no. 2
Mo	0,92	0,35	0,09	no. 2
Re	1,70	0,37	0,10	no. 2
V_3Ge	6,10	0,70		no. 3
Pb	7,20	1,55	0,6	no. 4
Liga Pb-Bi	9,00	2,13		no. 4
Nb γ	9,30	0,85		no. 4
NbC	11,10	0,61		no. 5
TaC	11,40	0,62		no. 5
$Ba(Pb, Bi)O_3$	12,00	1,30		no. 6
V_3Si	17,10	1,12		no. 3
Nb_3Sn	18,10	1,67		no. 4
Nb_3Ge	23,20	1,80		no. 3
$LaSr_{0,075}$	18,00	1,2; 2,4	0,12	no. 7
$LaSr_{0,1}$	27,00	1,0- 2,0		no. 6
$LaBaCuO$	30- 40	2,50	0,10	no. 8
$LaBa_{0,05-0,15}$	30- 40	≥ 2		no. 9
$LaSr_{0,05-0,15}$	30- 40	≥ 2		no. 9
$LaSr_{0,2}$	35,00	$\cong 2,0$	0,20	no. 10
$YBaCuO$	93,00	$\leq 0,3$		no. 11
$YBaCuO$	85,00	2,5	0,10	no. 12
$YBaCuO$	92,00	2,5		no. 13
$YBaCuO$	91,00	$\cong 5$	0,20	no. 10

mais geral, abrangendo elementos metálicos e ligas.

Uma aproximação um pouco mais sofisticada envolvendo o acoplamento electron-fónon de uma magnitude $\alpha(\omega)$ consiste em se fazer uma média sobre a densidade de estados de fónons, $D(\omega)$, e fornece¹⁴⁻¹⁶

$$\lambda = \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2(\omega) D(\omega) d\omega}{\omega} \quad (6)$$

O integrando $\alpha^2(\omega) D(\omega)$ é conhecido como função de Eliasberg e foi medido no composto $(\text{La}_{0,92}\text{Ba}_{0,08})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ^{17,18}, fitando os dados de poder termoelétrico¹³ e também foi discutido por diversos autores.^{10,19,20} McMillan²¹ também propôs uma fórmula semi-empírica, baseada no mecanismo fonônico, para a temperatura crítica supercondutora na teoria BCS

$$T_c = \theta_d / 1,45 \text{ EXP} \left[- \frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu_p(1 + 0,62\lambda)} \right] \quad (7)$$

e uma série de outras expressões podem ser encontradas na literatura.²²

Por outro lado, Salomon e Bardeen²³ apresentaram estimativas quantitativas dos parâmetros envolvidos na teoria de transição de fase de Ginzburg-Landau e na teoria microscópica de BCS, sendo que estes seriam consistentes com os supercondutores tipo II convencionais no limite sujo (dirty limit).

Dentro do espectro da teoria BCS podemos descrever

alguns resultados esperados que esta pode oferecer.

Seguem algumas destas previsões:

a) O "gap" de energia E_g é proporcional à temperatura de transição supercondutora através da equação (3), onde $E_g/k_b T_c \cong 3,53$, exceto quando o supercondutor não apresenta "gap".

b) A temperatura de transição está correlacionada com a temperatura de Debye do composto, Θ_D , com a constante de acoplamento electron-fónon, λ , e a densidade de estados eletrônica no nível de Fermi, $N(E_f)$, como mostrado acima.

c) O fluxo magnético é quantizado com o valor $\Phi_0 = hc/2e$.

d) Existe uma discontinuidade na contribuição eletrônica do calor específico na temperatura de transição supercondutora que é dada por

$$(C_s - C_n)/C_n = 1,43 \quad (8)$$

onde os índices n e s indicam os estados normal e supercondutor, respectivamente, e $C_n = \gamma T_c$.

e) Para o acoplamento fonônico, a temperatura crítica supercondutora depende da média da massa isotópica, M, do material através da relação

$$T_c \propto M^{-\alpha} \quad (9)$$

sendo $\alpha \cong 0,5$ para o modelo mais simples.

Apesar da grande aplicabilidade da teoria BCS a elementos e ligas metálicas, Garoche e Noguera²⁴ sugerem que esta teoria não pode ser aplicada aos novos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica. Por outro lado, muitos outros grupos acreditam que a teoria de BCS pode ser amplamente aplicada a estes materiais,²⁵⁻²⁷ apenas necessitando de uma roupagem diferente. Nos supercondutores convencionais o mecanismo fundamental de formação dos pares de Cooper é justamente a interação electron-fónon porém alguns outros mecanismos envolvendo polarons²⁸⁻³⁰ ou excitons,³⁰⁻³² podem ser perfeitamente viáveis. A diferença fundamental que existe nestes variados tipos de mecanismos é, como descrito, a característica da excitação elementar envolvida no processo de acoplamento dos pares de electrons. Os resultados da quantização de fluxo³³ e experimentos de tunelamento³⁴ determinam que o estado supercondutor condensado, nos óxidos é caracterizado por portadores com duas unidades de carga ($2e$). Sendo assim, as duas questões maiores sob o ponto de vista teórico são: 1) Serão os pares de electrons ou de buracos acoplados aqueles antigos pares de Cooper, ou seja, eles estão acoplados no espaço dos momentos como na teoria BCS? 2) Será o mecanismo fundamental associado a formação dos pares fonônico ou não-fonônico? Muitos artigos tem debatido de forma ampla este aspecto e, certamente, muitos outros ainda virão. Vamos descrever um pouco mais destes mecanismos na sequência deste capítulo.

Como descrito acima, a teoria BCS pressupõe alguma espécie de mecanismo que acopla electrons, evidenciando assim a formação de pares de Cooper. A seguir, discutiremos os mecanismos de acoplamento que envolvem fônons, excitons e plasmons, os quais vários autores tem atribuído como sendo necessários na descrição do fenômeno da supercondutividade em altas temperaturas. Da teoria BCS sabemos que para os supercondutores de baixo T_c os fônons são as excitações que dominam e, certamente eles devem fornecer uma forte contribuição nesta discussão. Entretanto, a palavra final sobre esta questão dependerá de trabalhos futuros.

4.2.1- Fônons

Como mencionado acima, nos supercondutores convencionais os pares de Cooper são formados através da interação electron-fônon, descrita em magnitude por λ . Muitos destes materiais, em geral elementos, são fracamente acoplados, ou seja, apresentam λ bem menor que a unidade, como mostrado na Tabela IV-1. Estes materiais tendem a apresentar valores muito próximos dos previstos pela teoria BCS e mostrados nas equações (3) e (8).

Por outro lado, os elementos Hg e Pb contrariam estas expectativas BCS. Dado o exemplo do Pb, $\lambda = 1,55$, este apresenta valores de 4,3 e 2,7 referentes as equações (3) e (8), respectivamente. Estes valores são apreciavelmente maiores que 3,53 e 1,43, estes previstos pela teoria BCS. O elemento Nióbio, com valor mediano de $\lambda = 0,85$, apresenta valores intermediários de 3,6 e 1,9, valores estes muito próximos de 3,53 e 1,43.

Se estes novos óxidos supercondutores são mediados por fónons, eles provavelmente devem pertencer ao caso que envolve acoplamento fonônico forte.^{29,35,36} Uma possível evidência para esta afirmação tem origem no cálculo de estrutura de bandas³⁷ para o composto $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-\delta}$, o qual fornece $\lambda \cong 2,5$, valor este limite dentro da faixa de valores encontrados experimentalmente, como mostrado na Tabela IV-1. A mesma Tabela também fornece o valor de $\lambda \cong 2,5$ para o sistema Y-Ba-Cu-O. Sendo assim, vamos descrever sucintamente algumas teorias propostas na literatura que utilizam o mecanismo fonônico e que seus resultados forneçam uma tendência no crescimento da temperatura crítica em relação aos supercondutores convencionais, como observado nestes óxidos.

Um tratamento interessante foi descrito por Zacher,³⁸ que conseguiu acomodar valores relativamente altos de temperatura crítica supercondutora utilizando a interação electron-fónon convencional associada a potenciais altamente anisotrópicos. Uma outra aproximação

envolvendo teoria de campo médio mostra que a interação electron-fónon oriunda das vibrações intramoleculares decrescem T_c enquanto as intermoleculares crescem T_c em magnitude.³⁹ Neste contexto, a existência de altas temperaturas críticas estaria sempre associada à presença de uma transição metal-isolante.

"Nesting" da superfície de Fermi ocorre quando dois dos seus ramos são paralelos entre si e separados por um vetor de onda q , de forma que o denominador da energia na expressão $1/(E_k - E_{k+q})$ é muito próximo de zero para uma apreciável faixa de valores de k . A presença desta configuração causa uma forte resposta do sistema a uma perturbação qualquer e, com isto, induz a formação de ondas de densidade de carga e densidade de spin. A formação destas ondas, devido à proximidade dos ramos da superfície de Fermi, pode gerar instabilidades e com isto aumentar T_c .^{8,40,41}

Implicações devido ao acoplamento forte electron-fónon também foram amplamente discutidos na literatura.^{8,20,42,43} Uma constante destes resultados é a indicação que $\lambda \gg 1$ pode gerar $E_g/k_b T_c < 3,54$. Mattheis²⁰ sustenta que o acoplamento forte electron-fónon em duas dimensões leva ao ordenamento de vacâncias. Marsiglio, Akis e Carbotte,⁴⁴ embora obtendo resultados maiores dos valores de $E_g/k_b T_c$ para o acoplamento forte, argumentam que o efeito contrário possa ocorrer para outros parâmetros adimensionais.

4.2.2- Plasmons

Plasmons (oscilações quânticas do plasma) e outros mecanismos Bosônicos também tem sido amplamente discutidos na literatura.^{22,45,46} Em particular, Kresin^{47,48} admite que altos valores de T_c são obtidos através do acoplamento forte entre fônons e plasmons. Evidências experimentais da existência de plasmons em compostos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foram obtidas através de espectroscopia Raman infra-vermelho.⁴⁹ Estas evidências também foram encontradas no composto $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-\delta}$ ⁵⁰ e um mecanismo foi proposto⁵¹ para este material envolvendo uma interação atrativa entre plasmons em uma banda composta basicamente de orbitais Cu $d(x^2-y^2)$ e O 2p.

4.2.3- Excitons

Para os sistemas de baixa dimensionalidade, como por exemplo os polímeros, já é bastante conhecido que a formação de pares de Cooper pode ser concretizada através do mecanismo excitônico.⁵² Este mesmo mecanismo também tem sido aplicado a estes óxidos supercondutores.⁵³⁻⁵⁵ Se definirmos um exciton como qualquer tipo de excitação eletrônica, podemos obtê-lo facilmente para um estado

ligado entre um electron e um buraco em duas bandas diferentes ou simplesmente pela troca de excitons entre dois electrons, sendo estes as excitações elementares do sistema. A existência de excitons está necessariamente condicionada à presença de duas bandas no sistema. Nakajima e Kurihara⁵⁶ reformularam parte da teoria de acoplamento excitônico com o objetivo de contornar algumas dificuldades iniciais de cálculo e adequá-la aos novos óxidos.

O caso mais prático para se descrever este tipo de mecanismo é assumirmos um modelo unidimensional.³¹ Vamos então considerar um electron de condução se movendo ao longo de uma cadeia linear. Este movimento induz um movimento de carga ao lado da cadeia, o qual apresenta magnitude máxima em um pequeno intervalo de tempo subsequente à passagem do electron. Esta carga induzida pode atuar de forma atrativa para um segundo electron que passa pelo mesmo ponto pouco tempo depois e, sendo assim, a formação de um par de electrons pode ser concretizada. Este estado ligado pode ser estabilizado, o qual é mediado por uma excitação eletrônica virtual ao lado da cadeia, o chamado exciton. Este acoplamento implica que os electrons ligados permaneçam perto um do outro quando eles se movem ao longo da cadeia.

As equações (1), (5) e (7) mostram que para muitos níveis de aproximação a temperatura crítica de transição é proporcional a energia de excitação do fónon (E_D), e ao substituírmos esta por uma grande, em magnitude, energia

de excitação excitônica, deveríamos aumentar T_c . Este é o argumento que norteia a supercondutividade em altas temperaturas mediada pelo mecanismo excitônico.

O ordenamento das vacâncias de Oxigênio e dos cátions metálicos no plano basal pode gerar um amaciamento dos fônons e, com isto gerar um acoplamento excitônico.⁵⁷ Antigo tratado envolvendo excitons associados ao modelo fonônico⁵⁸ pode ser aplicado em óxidos supercondutores onde T_c é uma função monotônica crescente da densidade de portadores, como na teoria BCS. Bardeen, Ginsburg e Salomon¹ propuzeram um modelo envolvendo uma combinação de fônons, excitons e dimensionalidade para estes óxidos. Para o sistema bidimensional T_c é da ordem de 40 K e para o sistema unidimensional da ordem de 180 K. Eles sustentam, entretanto, que o modelo convencional BCS não deve ser apropriado para temperaturas críticas maiores que 100 K.

Sob o ponto de vista experimental, a ausência de picos de absorção estreitos observados em experimentos de infra vermelho na região espectral de 0,1 - 3,5 eV se apresenta como um fator desfavorável à presença do mecanismo excitônico nestes materiais.⁵⁹

4.3- O estado RVB

No começo deste capítulo nós discutimos de forma

sucinta a teoria BCS e seu mecanismo fonônico. Foi discutido também generalizações e extensões deste modelo ao considerarmos outras excitações elementares como os excitons e plasmons.

Vamos agora discutir um mecanismo magnético através do estado ligado de valência ressonante (estado RVB) proposto originalmente por P. W. Anderson⁶⁰ e L. Pauling⁶¹ e sustentado por outros pesquisadores.⁶²⁻⁶⁴

Em princípio, Anderson assume que estes materiais apresentam-se muito próximos de uma transição tipo metal-isolante (talvez uma transição de Mott), dirigindo-se para um estado isolante com características magnéticas muito peculiares. J. Wilson⁶⁵ afirmou que muitos destes óxidos, inclusive o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, são isolantes de Mott. Um isolante de Mott pode ser definido de diversas maneiras: 1) Quando os electrons presentes em um dado material são fortemente ligados aos seus átomos isto implica que dois electrons pertencentes a um mesmo átomo estão muito próximos um do outro, bem mais próximos que os encontrados em um metal normal. Desta forma eles são fortemente repelidos um pelo outro, gerando como isto uma baixíssima condutividade. Estes são os conhecidos isolantes de Mott-Hubbard; 2) Uma outra definição vem da teoria de banda dos materiais. Um isolante de Mott apresenta uma banda de condução muito estreita. Em geral, a banda d dos elementos da terceira linha da tabela periódica, bem como as bandas f das terras raras são relativamente estreitas. Isto significa

que estes electrons pertencentes a estas bandas estreitas apresentam baixa energia cinética e a tendência deles pularem de um sítio para o outro (hopping) é muito pequena; 3) Uma outra alternativa é assumir que os átomos são muito afastados um dos outros, de tal forma que os electrons apresentam uma enorme dificuldade em tunelar de sítio para sítio, existindo assim uma forte correlação eletrônica. Uma transição de Mott envolve a transformação de um metal no conhecido isolante de Mott quando os espaçamentos interatômicos do metal excedem um dado valor crítico.

Originalmente Anderson⁶⁶ propôs o estado RVB para uma rede bidimensional triangular, que foi extendido para a rede quadrada por Hirsch⁶⁷, e que parece ser a configuração mais apropriada para os óxidos supercondutores. O Hamiltoniano, H , que descreve o estado é do tipo Heisenberg de segunda ordem

$$H = -J \sum b_{ij}^\dagger b_{ij} \quad (10)$$

com

$$J = 4t^2/U \quad (11)$$

e $U > t$. t representa a matrix eletrônica de "hopping" e é chamado de parâmetro de Mott-Hubbard. U representa a energia de correlação intrasítio electron-electron. b_{ij}^\dagger é um operador de segunda quantização de criação de pares

eletrônicos ligados (c_{ij}) e b_{ij} é o operador de destruição dos mesmos pares. Se sob o ponto de vista físico e matemático o Hamiltoniano do estado RVB é aparentemente trivial, as interpretações envolvendo o mecanismo intrínseco da teoria são um pouco variadas. Thouless⁶⁸ faz analogia do estado RVB ao processo de dimerização de uma rede. Na sua concepção cada átomo é ligado ao seu vizinho por um único par de electrons e o estado fundamental do sistema é uma superposição coerente de todos os estados, como no processo de dimerização.

Kivelson^{64,69} utilizou o conceito de soliton para configurar as excitações do estado RVB. Um soliton é uma onda solitária que preserva sua forma mesmo quando sujeita a interações. Sendo assim, o estado RVB é associado a um estado de Bose condensado de pares de Cooper de solitons neutros.

Por outro lado, a interpretação de Anderson para o estado RVB é um pouco diferente das duas anteriores. Esta interpretação está associada ao estado antiferromagnético de um sistema bidimensional. Para esclarecer melhor, vamos descrever o caso mais simples que é uma cadeia sólida unidimensional antiferromagnética com spins para cima e para baixo, a qual é conhecida como sendo um estado de Néel. Esta configuração é encontrada no óxido de Manganés e comprovada experimentalmente através de experimentos de difração de Neutrons.

Na década de 30, Hans Bethe descreveu o estado fundamental de um antiferromagnético unidimensional. As

equações mostraram que se os átomos se encontram em uma cadeia linear certamente não seria possível obter o estado fundamental com spins orientados para cima e para baixo, como observado no óxido de Manganês. O resultado é um estado que apresenta flutuações, no qual os electrons não podem se mover, existindo uma repulsão tão grande entre eles que dois electrons não poderiam se localizar no mesmo átomo e, sendo assim, não haveria condução eletrônica. Os spins permanecem emparelhados localmente e os membros destes pares são mantidos através da mudança de parceiros. Então, aparentemente, existem duas configurações diferentes. Um primeiro estado associado a um sólido de arranjo regular de spins posicionados para cima e para baixo sucessivamente, como no estado de Néel. Este é um material antiferromagnético unidimensional como o óxido de Manganês. O outro é o estado de Bethe que pode ser associado a um líquido de spins. Neste caso ele é chamado de líquido quântico de spins. Os spins pulam de um par para outro e trocam de parceiros em uma escala de tempo muito pequena, da ordem de 10^{-14} s. Esta flutuação temporal é uma característica do estado ressonante e um exemplo típico é a chamada valência intermediária. Se em um dado momento for tirada uma foto do sistema, pode ser visualizada uma configuração de um par de electrons apresentando um spin para cima e um spin para baixo. Uma outra foto instantes depois fornece o mesmo par com spins trocados ou electrons diferentes devem ter emparelhado. Mas apenas as configurações de spins são móveis, nunca os

electrons. O estado RVB de Anderson é uma extensão do estado de Bethe para duas dimensões, ou seja, é um líquido quântico de spins no qual os spins são antiparalelos localmente, mas trocam de parceiros em um breve intervalo de tempo e caminham por todo o sólido. Nesta configuração o estado RVB é um estado coerente muito peculiar no sentido de que é um verdadeiro líquido quântico com interações que requerem operadores locais e não locais envolvendo todo o estado fundamental do líquido. Anderson sustenta que a baixa dimensionalidade (o sistema é bidimensional) e a frustração magnética favorecem esta fase magnética isolante. Frustração aqui é descrita como a incapacidade de se conseguir um completo emparelhamento antiferromagnético de primeiros vizinhos, um emparelhamento que é excluído trivialmente de redes triangulares por questões geométricas.

O estado fundamental RVB não se compara ao antiferromagnético convencional ou de Néel, onde uma ou as duas das seguintes condições devem ser satisfeitas; 1) o acoplamento entre primeiros vizinhos é antiferromagnético, lembrando que o antiferromagnético convencional apresenta primeiros vizinhos antiparalelos; ou 2) existem pequenas interações virtuais de fônons sendo suficientes para excitar instabilidade de spins tipo Peierls.⁶⁰ A instabilidade de Peierls, que envolve a chamada densidade de ondas de spin, necessita da formação de um "gap" de energia na superfície de Fermi de um metal unidimensional devido a sua instabilidade com respeito à

deformação do vetor de onda $\hat{z} k_f$. Entretanto, evidências experimentais mostram que os sistemas óxidos de base Cobre exibem interação antiferromagnética tridimensional de longo alcance, se opondo assim ao processo que podemos chamar de dimerização ressonante do estado RVB.

A questão da competição entre paramagnetismo e o antiferromagnetismo do estado RVB foi investigado através de cálculo variacional Monte Carlo aplicado a estabilidade das funções de onda de Gutzwiller.⁷⁰ No caso paramagnético o emparelhamento das funções de onda-d é favorecido,^{71,72} o mesmo não ocorrendo com as funções de onda-s. Existe um "gap" na energia para qualquer excitação portadora de carga no estado ligado RVB, com o nível de Fermi no "gap" para o composto estequiométrico (sem nenhuma dopagem), e assim sendo, este composto parcialmente preenchido energeticamente (na realidade preenchido pela metade) é um isolante. A dopagem, no caso do composto 123 com Oxigênio, remove este preenchimento parcial do composto e este é transformado em um líquido quântico de spin, passando por um metal até se transformar em um supercondutor. Para um preenchimento menor que a metade, ou seja, a remoção de pares de electrons, vacâncias carregadas podem ser formadas aos pares.⁶⁸ Estas vacâncias serão Bosons (spin 0) carregadas com carga e, e que podem ser associadas a um estado condensado de Bose de solitons carregados. Uma espécie desta excitação muito pequena é o caso de uma excitação de spin a qual é um soliton neutro ou um spin 1/2, com

carga nula, ou os chamados spinons.⁶⁴

O estado RVB também envolve, como dito anteriormente, um estado condensado de Bose de pares de electrons de solitons neutros apresentando um "gap" de energia $E_g = 2\Delta$,⁶⁴ onde E_g é a energia necessária para a quebra de uma ligação. Entretanto, Anderson não acredita na existência de um "gap" para o critério de solitons neutros. Os bosons carregados e de spin 0 no estado condensado de Bose podem apresentar mobilidade suficiente para o transporte de corrente. Neste modelo o mecanismo da supercondutividade é predominantemente eletrônico e magnético onde, segundo Pauling,⁶¹ a interação fonônica fraca deve favorecer o estado RVB.

Alguns prognósticos do estado RVB são compatíveis com muitas quantidades mensuráveis. Algumas delas são:

- a) A presença de "gaps" muito pequenos de energia.
- b) Os compostos não dopados ou fracamente dopados são isolantes e/ou antiferromagnéticos.
- c) A massa efetiva $m^* \cong m_e / \delta \cong 10 m_e$, onde δ é a fração do dopante.
- d) A ausência do efeito isotópico.
- e) As energias eletrônicas dominam as propriedades elásticas e o termo do calor específico em baixas temperaturas.
- f) A dependência anômala da resistividade elétrica no estado normal em função da temperatura e também da densidade de portadores versus os coeficientes de Hall-Seebeck.

No capítulo 6, quando da discussão dos objetivos deste trabalho, discutiremos mais alguns aspectos do modelo RVB.

4.4- Modelos Tipo Hubbard incluindo Oxigênio

Emery⁷³ argumenta que é importante separar a maior energia envolvida no problema antes de serem tratadas as menores. Seu modelo do composto precursor, La_2CuO_4 , dos supercondutores na faixa de 40 K apresenta um limite antiferromagnético. Os portadores (buracos) são abrigados nos estados 2p do Oxigênio e não nos estados 3d do Cobre pela razão de que a repulsão de curto alcance é melhor blindada pelo Oxigênio que pelo Cobre. A formação de pares é criada através de acoplamento forte para localizar os spins nos sítios de Cobre. Este mecanismo não envolve o discutido estado de Cu^{3+} proposto por Wilson.⁶⁵ Simulações tipo Monte Carlo feitas em pequenas redes por Hirsch⁷⁴ sustentam as observações previstas acima, porém foram contestados por diversos grupos.^{75,76} Modelo análogo ao descrito por Emery, envolvendo a presença de antiferromagnetismo e supercondutividade foi proposto por Parmenter.⁷⁷

O modelo proposto por Emery admite a estimativa de altas temperaturas críticas supercondutores independentemente da possibilidade de que vibrações

intramoleculares possam renormalizar os parâmetros t e U e restringirem T_c (como descrito na equação (10)). Considerações geométricas sobre a possível quebra de simetria⁷⁶ admitem que estados de instabilidade de spin tipo Peierls devem ser características particulares de sistemas unidimensionais, o que é um fato conflitante com a presença de estados de spin tipo Peierls para o modelo antiferromagnético bidimensional, como descrito acima.⁷⁴ Uma outra crítica ao modelo são os valores mais altos de T_c observados nos compostos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, que apresenta coordenação ortorrômbica e não planar quadrada com coordenação tetragonal como nos compostos $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-\delta}$.

Estes dois últimos modelos discutidos apresentam vantagens em relação aos descritos anteriormente, pois muitos resultados experimentais indicam a presença de antiferromagnetismo nestes compostos e os resultados de experimentos do efeito isotópico parecem não suportarem a idéia de um acoplamento fonônico forte. Por outro lado a possível presença de um "gap" de energia em todos estes óxidos contraria as expectativas destes modelos ressonantes.

Outros modelos envolvendo teoria de bandas e outros tipos de acoplamento via polarons ou bi-polarons não serão discutidos aqui.

REFERÊNCIAS

- 1- J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 2- S. V. Vonsovsky, Yu. A. Izyumov e E. Z. Kurmaev, in Superconductivity in Transition Metals, Spring Verlag, New York, (1982), pág. 180.
- 3- Referência no. 2, pág. 303.
- 4- V. L. Ginsburg e D. A. Kirzhnits, in High Temperature Superconductivity, Consultants Bureau, New York, 1982 (Tradução da edição russa, publicada por Nauka, Moscou 1977), pág. 171.
- 5- Referência no. 4, pág. 169.
- 6- J. E. Schirber, E. L. Venturini, J. F. Kwak, D. S. Ginly e B. Morosin, J. Mater. Res. 2, 421 (1987).
- 7- K. Kitazawa, M. Sakai, S. I. Uchida, H. Takagi, K. Kishio, S. Kanbe, S. Tanaka e K. Fueki, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L342 (1987).
- 8- W. E. Pickett, H. Krakauer, D. A. Papaconstantopoulos e L. L. Boyer, Phys. Rev. B35, 7252 (1987).
- 9- D. Weber, Phys. Rev. Lett. 58, 1371 (1987).
- 10- J. Rammer, Phys. Rev. B36, 5665 (1987).
- 11- M. Gurvitch e A. T. Fiory, Phys. Rev. Lett. 59, 1337 (1987).
- 12- J. R. Kirtley, T. R. Collins, Z. Schlesinger, W. J. Gallagher, R. L. Sandstrom, T. R. Dinger e D. A. Chance, Phys. Rev. B35, 8846 (1987).

- 13- A. Mandsley, H. J. Trodahl, J. Tallon, J. Sarfati e A. B. Kaiser, Nature 328, 233 (1987).
- 14- G. M. Eliasberg, Zhur. Eksp. Teor. Fiz. 38, 966 (1960).
- 15- G. M. Eliasberg, Zhur. Eksp. Teor. Fiz. 39, 1437 (1960).
- 16- H. S. Wu, Z. Y. Weng, G. Ji e Z. F. Zhou, J. Phys. Chem. Solids 48, 395 (1987).
- 17- P. E. Sulewski, A. J. Sievers, R. A. Buhrman, J. M. Tarascon, L. H. Greene e W. A. Curtin, Phys. Rev. B35, 8829 (1987).
- 18- A. P. Ramirez, B. Batlogg, G. Aeppli, R. J. Cava, E. Rietman, A. Goldman e G. Shirane, Phys. Rev. B35, 8833 (1987).
- 19- F. Marsiglio and J. P. Carbotte, Solid State Commun. 63, 419 (1987).
- 20- B. Ashauer, W. Lee and J. Rammer, Z. Phys. B67, 147 (1987).
- 21- M. L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1969).
- 22- J. Ruvalds, Phys. Rev. B35, 8869 (1987).
- 23- M. B. Salomon e J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 59, 2615 (1987).
- 24- P. Garoche e C. Noguera, in Proceedings of the MRS Anaheim Symp., pág. 243 (1987).
- 25- J. C. Phillips, Phys. Rev. B36, 861 (1987).
- 26- J. B. Boyce, F. Bridges, T. Claeson, T. H. Gebale, C. W. Chu e J. M. Tarascon, Phys. Rev. B35, 7203 (1987).

- 27- Z. Wang, N. Zhou, J. Pang e C. Gong, *Solid State Commun.* 64, 531 (1987).
- 28- D. J. Scalapino, R. T. Scaletor e N. E. Bickers, in *Novel Superconductivity*, pág. 475 (1987).
- 29- A. S. Aleksandrov, V. N. Grebenev e E. A. Mazur, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 45, 357 (1987).
- 30- W. A. Little, J. P. Colmann e J. T. McDevitt, in *Proceedings of the MRS Anaheim Symp.*, pág. 37 (1987).
- 31- H. Gutfreund e W. A. Little, in *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, ed. por J. T. Devresse, R. P. Evrard e N. E. van Doren, Plenum, New York (1987), cap. 7.
- 32- C. F. Gallo, L. R. Whitney e P. J. Walsh, in *Novel Superconductivity*, pág. 385 (1987).
- 33- C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell e S. Sutton, *Nature* 326, 855 (1987).
- 34- M. C. Gallagher, J. A. Adler, J. Jung e J. P. Franck, *Phys. Rev.* B37, 7846 (1988).
- 35- L. C. Bourne, M. F. Crommie, A. Zettl, H. C. zur Loye, S. W. Keller, K. L. Leary, A. M. Stacy, K. J. Chang, M. L. Cohen e D. E. Morris, *Phys. Rev. Lett.* 58, 2337 (1987).
- 36- W. H. Sheng e W. Z. Yu, *Solid State Commun.* 63, 269 (1987).
- 37- D. A. Papaconstantopoulos, W. E. Pickett, H. Krakauer e L. L. Boyer, *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 26-3, 1091 (1987).

- 38- R. A. Zacher, Phys. Rev. B36, 7115 (1987).
- 39- W. Lai e P. N. Butcher, Solid State Commun. 64, 317 (1987).
- 40- L. F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 58, 1028 (1987).
- 41- K. Takegahara, H. Harima e A. Yanase, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L352 (1987).
- 42- T. Matsuura e K. Miyake, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L407 (1987).
- 43- L. N. Bulaevskii, V. B. Ginodman e A. V. Gdenko, Sov. Phys. JETP Lett. 45, 451 (1987); L. N. Bulaevskii e A. V. Gdenko, *ibid.*, 526 (1987).
- 44- F. Marsiglio, R. Akis e J. P. Carbotte, Phys. Rev. B36, 5245 (1987).
- 45- Y. Chang, M. Onellion, D. W. Nilles, R. Joynt, G. Margaritondo, N. G. Stoffel e J. M. Tarascon, Solid State Commun. 63, 717 (1987).
- 46- H. Ihara, M. Hirabayashi, N. Terada, Y. Kimura, K. Senzaki e M. Tokumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L463 (1987).
- 47- V. Z. Kresin, J. Mater. Res. 2, 793 (1987).
- 48- V. Z. Kresin, Solid State Commun. 63, 725 (1987); Phys. Rev. B35, 8716 (1987).
- 49- S. Perkowitz, G. L. Carr, B. Lou, S. S. Yom, R. Sudharsanan e D. S. Ginley, Solid State Commun. 64, 721 (1987).
- 50- Z. Schlesinger, R. T. Collins, M. W. Shafer e E. M. Engler, Phys. Rev. B36, 5275 (1987).

- 51- D. H. Lee e J. Ihm, Novel Superconductivity, pág. 451 (1987).
- 52- W. A. Little, Phys. Rev. 134, 1416 (1964).
- 53- W. A. Little, Novel Superconductivity, pág. 341 (1987).
- 54- Y. Daole e H. Rushan, Solid State Commun. 63, 645 (1987).
- 55- G. Collin e R. Comes, C. R. Acad. Sci. Paris 304, 1159 (1987).
- 56- S. Nakajima e Y. Kurihara, J. Phys. Soc. Jpn. 56, 3021 (1987).
- 57- Z. Gan, Y. Dai e R. Han, Solid State Commun. 64, 679 (1987).
- 58- D. Allender, J. Bray e J. Bardeen, Phys. Rev. B7, 1020 (1973).
- 59- I. Bozovic, D. Kirillov, A. Kapitulnik, K. Char, M. R. Hahn, M. R. Beasley, T. H. Gebale, Y. H. Kim e A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. 59, 2219 (1987).
- 60- P. W. Anderson, Science 235, 1196 (1987).
- 61- L. Pauling, Phys. Rev. Lett. 59, 225 (1987).
- 62- G. Baskaran, Z. Zhou e P. W. Anderson, Solid State Commun. 63, 973 (1987).
- 63- S. Robaszkiewics, R. Micnas e J. Ranninger, Phys. Rev. B36, 180 (1987).
- 64- S. A. Kivelson, D. S. Rokhsar e J. P. Sethna, Phys. Rev. B35, 8865 (1987); *ibid.* B36, 7237 (1987).
- 65- J. A. Wilson, J. Phys. C: Sol. State Phys. 20, L911 (1987).

- 66- P. W. Anderson, Mater. Res. Bull. 8, 153 (1973).
- 67- J. E. Hirsch, Phys. Rev. B31, 4403 (1985); Phys. Rev. Lett. 54, 1317 (1985).
- 68- D. J. Thouless, Phys. Rev. B36, 7187 (1987).
- 69- S. Kivelson, Phys. Rev. B36, 7237 (1987).
- 70- C. Gros, R. Joynt e T. M. Rice, Z. Phys. B68, 425 (1987).
- 71- P. A. Lee e N. Read, Phys. Rev. Lett. 58, 2691 (1987).
- 72- M. Cyrot, Solid State Commun. 63, 1015 (1987).
- 73- V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. 58, 2794 (1987).
- 74- J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. 59, 228 (1987);
ibid. 59, 2616 (1987).
- 75- D. J. Scalapino, Proceedings of the MRS Anaheim Symp.,
pág. 35 (1987).
- 76- S. Mazumdar, Phys. Rev. B36, 7190 (1987); Phys. Rev. Lett. 59, 2617 (1987).
- 77- R. H. Parmenter, Phys. Rev. Lett. 59, 923 (1987).

Nós apresentamos alguns resultados referentes aos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica nos capítulos anteriores. Evidentemente os resultados foram poucos, comparados aos publicados na literatura até a presente data. Atenção especial foi dada a fabricação de amostras, estrutura cristalina, propriedades magnéticas e de transporte e de algumas teorias envolvidas na elucidação do fenômeno. Cabe salientar que procuramos não citar artigos muito recentes para que não houvesse dúvidas quanto à reprodutibilidade dos dados.

Mesmo com estas lacunas no texto, vamos discutir agora algumas propriedades destes materiais e algumas questões abertas.

Uma propriedade física destes óxidos, muito bem estabelecida, é que eles apresentam as duas características básicas do estado supercondutor, ou seja, resistividade nula e diamagnetismo perfeito. Outras três propriedades em comum aos supercondutores convencionais são: 1) a presença de emparelhamento eletrônico (ou de buracos); 2) a existência de um "gap" de energia; e 3) a quantização do fluxo no estado misto.

Estes materiais são, certamente, supercondutores Tipo II, apresentam forte anisotropia, carácter granular e resistividades apreciavelmente altas à temperatura

ambiente. Os campos críticos superiores são muito altos (acima de 50 T) e as maiores correntes críticas (10^6 A/cm²) são encontradas em monocristais e filmes crescidos por epitaxia. Suas estruturas cristalinas apresentam camadas de Cobre - Oxigênio (sendo deficientes em Oxigênio), as quais parecem ser responsáveis pelas propriedades supercondutoras. Substituições atômicas nas camadas degradam seriamente ou destroem a supercondutividade, enquanto substituições atômicas em outros sítios apresentam pequeno efeito em T_c .

A comparação com os supercondutores convencionais mostra uma série de características em comum e muitas diferenças marcantes. As características em comum podem incluir: 1) A presença de elementos do grupo VI da tabela periódica (O, S, Se, Te). Estes óxidos apresentando o Oxigênio e os compostos Chevrel apresentando Enxofre; 2) Grandes constantes de acoplamento electron-fônon; e 3) Comportamentos quantitativos similares aos previstos pela teoria BCS. Entre as diferenças:

a) Os óxidos apresentam altas temperaturas críticas supercondutoras (90 - 130 K).

b) A presença ocasional de estruturas de camadas entre os supercondutores convencionais e sua necessária ocorrência entre os óxidos.

c) Estes novos supercondutores tendem a apresentar muito mais átomos por fórmula unitária, por exemplo, 7 para o composto La_2CuO_4 , 13 para $YBa_2Cu_3O_7$ e 19 para

$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$, contrariamente aos convencionais, por exemplo, 3 para as fases Laves ($LaOs_2$), 4 para os compostos A-15 (Nb_3Al) e 5 para alguns fermions pesados ($CeCu_2Si_2$). É natural que existem exceções como os compostos Chevrel ($NaMo_6S_8$) e alguns fermions pesados (UBe_{13}).

d) A simetria cristalográfica tende a ser maior entre os antigos supercondutores que ordinariamente são cúbicos ou hexagonais. Os óxidos são tetragonais ou ortorrômbicos.

e) Entre os óxidos, existe uma marcada separação na rede cristalina em regiões que apresentam camadas de Cu-O, ligadas ao fenómeno da supercondutividade, e regiões onde estes planos não estão presentes. Aparentemente não existe esta divisão de forma clara nos supercondutores convencionais.

f) Os supercondutores convencionais são muito sensíveis a estequiometria.

g) Os óxidos apresentam comprimentos de coerência, pequenos (da ordem de 30 Å), grandes comprimentos de penetração (da ordem de 1000 Å) e grandes parâmetros de Ginzburg-Landau (em geral, maiores que 100).

Sobre os mecanismos envolvidos e os modelos propostos é um pouco difícil a argumentação, uma vez que a literatura teórica não é tão grande como a experimental. Muitos artigos favorecem o modelo BCS mediado pela interação fonônica, outros ainda o favorecem, porém com

interações diferentes, como por exemplo, os excitons. Outras alternativas à teoria BCS incluem, por exemplo, modelos antiferromagnéticos.

A teoria BCS, que apresenta grande sucesso na explicação do comportamento dos supercondutores convencionais, pode ser adequada a estes novos materiais. Existem evidências muito fortes para que a teoria seja aplicada: 1) Muitos valores estimados da razão entre a energia do "gap" e $k_B T_c$ são muito próximos do valor BCS de 3,53; 2) A anomalia observada na transição supercondutora no calor específico é do tipo BCS; 3) A presença de pares acoplados no mecanismo supercondutor. Porém, existem questões importantes que devem ser mais discutidas. O antiferromagnetismo presente nos compostos $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ aparece de forma a introduzir um novo aspecto às teorias. De que maneira poderiam ser introduzidas os efeitos das correlações antiferromagnéticas? Esta questão nos leva aos modelos magnéticos.

Existem duas classes de modelos magnéticos, como visto anteriormente. Nos modelos ressonantes como o estado RVB as maiores controvérsias são; 1) A grande dificuldade em calcular propriedades que possam ser medidas e confrontadas; 2) O "gap" previsto no modelo é muito pequeno comparado aos valores experimentais encontrados. Por outro lado, o estado RVB foi criado em cima de argumentos físicos muito fortes. Anderson atribui

a estes óxidos como pertencentes a uma nova classe de materiais, sendo assim eles devem ser tratados de forma diferente de todos aqueles materiais que seriam os convencionais. De fato, existem algumas propriedades muito peculiares nestes óxidos que não são encontradas em outros materiais, principalmente nos metais. Para citar algumas delas, a forte anisotropia nas propriedades de transporte que chega ser de 1 para 10000, nos compostos de Bismuto, fazendo com que o material seja condutor em uma direção e isolante em outra. Isto nunca foi observado na natureza. Mesmo na direção condutora, estes materiais apresentam uma grande resistividade e, ainda, uma dependência muito forte da resistividade com a temperatura. Este fato questiona as suposições "normais" da mecânica quântica. Os cálculos de teoria de bandas fornecem resultados contraditórios para o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ sugerindo que ele é um metal. E ele certamente não é. Ele é um isolante antiferromagnético. Anderson acredita que estes materiais carregam muitos princípios básicos da física da matéria condensada, independentemente de suas propriedades supercondutoras.

Por outro lado, o modelo magnético não ressonante (tipo Hubbard) como o formalismo antiferromagnético de Emery também pode ser uma opção. Este modelo sugere evidências que a supercondutividade não pode ser encontrada em um modelo de banda única e que a presença de fónons é necessária para a supercondutividade.

Muitas outras propriedades destes óxidos tem sido atribuídas ao comportamento de vidro, como por exemplo, irreversibilidades não convencionais e longos intervalos de relaxação. Estes comportamentos também são encontrados em monocristais, tornando o problema intrínseco ao material e não ao carácter policristalino de eventuais amostras. Outras questões sobre a importância das cadeias unidimensionais, dos planos e dos acoplamentos tridimensionais, também são de muita importância.

O objetivo inicial do nosso trabalho em óxidos supercondutores foi baseado em dois fatos: 1) A forte dependência da supercondutividade aos elementos Cobre e Oxigênio, principalmente aqueles pertencentes ao plano basal da estrutura ortorrômbica do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; e 2) A teoria antiferromagnética de Anderson, ou o estado RVB. A idéia de confrontar dados experimentais com a teoria outrora emergente, e dentro das nossas limitações de técnicas experimentais, indicava que poderíamos produzir e caracterizar dois tipos de amostras para buscar o mecanismo fundamental do fenômeno da supercondutividade nestes materiais.

Um primeiro tipo seriam aquelas com diferentes concentrações de Oxigênio, e o outro seria a substituição do Cobre por algum elemento da tabela periódica. Optamos pela substituição do Cu e o elemento escolhido foi o Manganês, Mn. A razão desta escolha foi devido a duas propriedades deste elemento: 1) Como já comentado no capítulo 4, o ordenamento antiferromagnético observado no óxido de Manganês. A idéia foi substituir o Cu pelo Mn no plano plano basal da estrutura ortorrômbica do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e observar se o ordenamento presente no óxido de Manganês se preservaria na estrutura, e assim estudarmos a convivência de supercondutividade e um

possível estado de Néel; 2) Uma outra propriedade importante, e que nos motivou, foi a versatilidade da mudança de estado de oxidação que o Cu apresenta na presença de Mn. Existia, na ocasião, uma grande discussão envolvendo os estados de valência do Cu nestes compostos. Distorção do tipo Jan-Teller, a qual ocorre no composto precursor La_2CuO_4 , associada as ligações entre Cu e O, e os resultados que havíamos obtido em experimentos de ressonância paramagnética eletrônica,¹ onde atribuímos as ressonâncias observadas ao estado Cu^{2+} ($3d^9$), faziam com que a substituição pudesse fornecer informações detalhadas sobre estas dúvidas.

Como será descrito em detalhe a seguir, o Mn apresenta um limite de solubilidade muito baixo no composto e, sendo assim, não foi possível a discussão detalhada das propriedades como descrito acima. Porém, o trabalho se demonstrou rico em relação a ciência dos materiais de um modo geral. O motivo pelo qual o Mn não entra na estrutura ortorrômbica, diferentemente de seus vizinhos na tabela periódica como o Cr, Fe e Co, são questões de interesse sob o ponto de vista de materiais. Uma outra questão que emerge é, uma vez que o limite de solubilidade é baixo, para onde vai o Mn, quais são as fases que precipitam no material, como são suas estruturas cristalinas e quais influências elas terão nas propriedades microestruturais, magnéticas e de transporte do material. Estas são algumas das questões que responderemos a seguir.

REFERÊNCIAS

- 1- J. H. Castilho, P. A. Venegas, G. E. Barberis, C. Rettori, R. F. Jardim, S. Gama, D. Davidov e I. Felner, *Solid State Commun.* 64, 1043 (1987).

Para o nosso estudo envolvendo a substituição de Cu por Mn no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ produzimos e caracterizamos diversos conjuntos de amostras com estequiometrias $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,50$. Este capítulo, na sua primeira parte, descreve como estas amostras foram preparadas, fornecendo detalhes das temperaturas e intervalos de tempo de sinterização, atmosfera e estequiometrias envolvidas.

Na segunda parte do capítulo descreveremos, de forma sucinta, as técnicas que foram empregadas na caracterização dos materiais produzidos.

7.1- Preparação de Amostras

A partir dos precursores Y_2O_3 , CuO , MnO_2 e $BaCO_3$, todos com 99,9 % de pureza, produzimos amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, com $0 \leq x \leq 0,50$. O procedimento consistiu da pesagem estequiométrica dos precursores, mistura em almofariz e em seguida uma pequena prensagem axial dos pós em formato cilíndrico de diâmetro 1,5 cm e altura 0,8 cm ($\cong 1,5 \text{ ton/cm}^2$), para uma melhor

manipulação mecânica das amostras. Em seguida, as amostras foram condicionadas em botes de alta Alumina e levadas ao forno tubular, onde, sob atmosfera de O_2 , a temperatura foi erguida até $950^\circ C$. Após aproximadamente 24 horas em $950^\circ C$, o forno é resfriado até a temperatura ambiente a uma razão de $50^\circ C/hora$. Este procedimento é chamado de calcinação, como descrito no capítulo 2, e resulta em uma primeira reação do composto. As amostras são retiradas do forno, moídas, prensadas e levadas ao forno na mesma condição anterior. Este procedimento é efetuado pelo menos três vezes, garantindo o tratamento à temperatura de $950^\circ C$ por aproximadamente 60 horas. Na última etapa as amostras são prensadas uniaxialmente ($\cong 4,5 \text{ ton/cm}^2$), para uma melhor compactação final.

Para este estudo, produzimos conjuntos de amostras sinterizadas à temperatura de $950, 970, 1020$ e $1100^\circ C$. O procedimento acima descrito foi efetuado para todas as séries, entretanto aquelas sinterizadas a temperaturas maiores que $950^\circ C$ tiveram apenas as últimas 24 horas de tratamento nas respectivas temperaturas. Este fato assegurou a possível comparação entre os conjuntos de amostras em função da temperatura de sinterização.

Os conjuntos de amostras, com suas estequiometrias e temperaturas de sinterização, que serão tratados no próximo capítulo são:

a) $950^\circ C$

Conjunto 1 - Amostras com estequiometrias

$YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075,$
 $0,10, 0,15$ e $0,20$.

Conjunto 2 - Amostras com estequiometrias

$YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02,$
 $0,025, 0,03, 0,035, 0,04, 0,045$ e $0,05$.

b) 970 °C

Conjunto 1 - Amostras com estequiometrias

$YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075,$
 $0,10, 0,15$ e $0,20$.

c) 1020 °C

Conjunto 1 - Amostras com estequiometrias

$YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, com $x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075,$
 $0,10, 0,15$ e $0,20$.

d) 1100 °C

Conjunto 1 - Amostras com estequiometrias

$YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,15, 0,20, 0,25, 0,30$ e
 $0,35$.

7.2- Técnicas Experimentais Utilizadas

Para a caracterização dos conjuntos de amostras que produzimos utilizamos uma variedade de técnicas, cada uma com suas características e objetivos próprios. Esta parte do capítulo é reservada para uma pequena descrição destas técnicas.

Para um melhor entendimento, vamos fazer uma pequena divisão das técnicas empregadas classificando-as em função do fornecimento de informações das propriedades a que estão relacionadas. Sendo assim, podemos classificá-las em:

a) Caracterização Estrutural

Para esta caracterização, por não termos acesso a técnica de difração de neutrons, utilizamos difratometria de raios-X pelo método do pó. Todas as amostras produzidas foram caracterizadas por difração de raios-X, onde utilizamos a radiação $Cu_{k\alpha}$ com comprimento de onda $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ em um difratômetro Seifert modelo 240 S com sistema de aquisição de dados. Os difratogramas compreenderam variações de $7,5 \leq 2\theta \leq 70$, com medidas de contagem de 5 segundos para cada centésimo de 2θ , totalizando experimentos da ordem de 8 horas de duração.

Os dados processados fornecem informações precisas sobre os espaçamentos interplanares presentes no material, seus respectivos ângulos e suas intensidades relativas. Para o estudo de variação de parâmetros de rede, o equipamento foi calibrado antes das tomadas de dados com um padrão de Silício. Na série de $950 \text{ }^\circ\text{C}$, conjunto 2, uma adição de 15 % em peso de pó de Silício (99,9 de pureza), foi feita à amostra, atuando como padrão interno. Os espaçamentos da rede foram então refinados, conhecidos a estrutura e os índices de Miller, através de um programa simples, desenvolvido por nós,

envolvendo o método de mínimos quadrados.

Para a determinação da estrutura hexagonal do composto $Ba_3Mn_2O_8$ (que será discutido no próximo capítulo), utilizamos um programa de indexação desenvolvido por M. Calligaris e S. Geremia, do Centro de Física Teórica de Trieste.

b) Caracterização Microestrutural

Todas as amostras foram caracterizadas microestruturalmente por ceramografia óptica. A preparação das amostras consiste em embutimento do material em resina acrílica, à temperatura ambiente, lixamento e polimento. O lixamento é feito em lixas d'água 320, 400 e 600, respectivamente e, em seguida, as amostras são polidas com pastas de diamante com tamanho médio de grãos de 15, 7, 3 e 1 μm . As amostras foram observadas e fotografadas em microscópio óptico Union 7593 como polidas, sem ataques químicos.

c) Caracterização Magnética

A caracterização magnética das amostras foi feita através de medidas de susceptibilidade magnética ac em função da temperatura, obtidas em uma ponte de indutância pertencente ao grupo de diagramas de fase magnéticos do IFUSP-SP. A frequência de operação da ponte que se mostrou mais favorável aos experimentos foi de aproximadamente 155 Hz, com um campo magnético da ordem de 3 Gauss. Para estes experimentos, a temperatura foi medida utilizando um resistor de Carbono calibrado e a

temperatura crítica supercondutora foi definida como sendo aquela onde ocorre a transição do estado diamagnético para o paramagnético.

Em geral, as medições foram efetuadas em amostras apresentando geometria do tipo paralelepípedo regular, entretanto em algumas séries as medidas foram feitas em pós (325 Mesh) acondicionados em recipientes cilíndricos de araldite sólida.

d) Caracterização de Transporte

Para as medidas de transporte utilizamos três técnicas diferentes: 1) Resistividade elétrica dc, 2) Condutividade térmica e 3) Difusividade térmica. Vamos descrevê-las a seguir.

1) Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica como função da temperatura foram efetuadas em todas as amostras utilizando o método tradicional dc, conhecido como método das quatro pontas. Para estes experimentos os contatos elétricos foram feitos através de soldagem de fios de Cobre em filmes de Paládio de aproximadamente 5000 Å, crescidos sobre as amostras, ou simplesmente através de soldas destes fios com tinta de Prata.

Nestes experimentos a temperatura foi medida com um termopar calibrado de Au-0,07 at.% Fe-Cromel e foram definidas três temperaturas na região de transição supercondutora: T_{onset} correspondendo ao valor de 90 % do sinal resistivo, T_{co} correspondendo a 10 % do mesmo sinal

e T_c , como sendo o ponto médio entre estes dois. Densidades de corrente da ordem de $0,05 \text{ A/cm}^2$ foram empregadas em todos estes experimentos.

2) Condutividade Térmica

As medidas de condutividade térmica, à temperatura ambiente, foram efetuadas em um aparato desenvolvido por nós e pelo professor Fernando Machado e já está descrito na literatura.¹ O aparato consiste em se medir a condutividade térmica de uma amostra, com forma de um paralelepípedo, em paralelo com um reservatório térmico de Cobre. A transferência de calor para a amostra é feita através de um resistor de 50 ohm alimentado com uma corrente dc de 100 mA e a condutividade térmica é obtida pela associação em paralelo do sistema na ausência e presença da amostra no sistema. Estas medidas foram feitas na série de $970 \text{ }^\circ\text{C}$.

3) Difusividade Térmica

As medidas de difusividade térmica, à temperatura ambiente, foram efetuadas no laboratório de foto-acústica do IFGW-UNICAMP, sob a orientação do professor Helion Vargas. O método empregado foi o chamado método foto-acústico da diferença de fases e já foi discutido na literatura.^{2,3} Para estes experimentos as amostras apresentaram geometria cilíndrica com diâmetros da ordem de 1,5 cm e espessuras na faixa de $700 \text{ }\mu\text{m}$. Estas medidas foram efetuadas nas amostras de $970 \text{ }^\circ\text{C}$.

e) Outras Caracterizações

Outros tipos de caracterização foram feitos nas amostras que nós produzimos. Para todas elas foram obtidos os valores de densidade volumétrica através do método tradicional picnométrico. Análises termogravimétricas foram feitas em equipamento DuPont 990 entre a temperatura ambiente e 900 °C. Nós também utilizamos resultados de microsonda eletrônica quantitativa para o estudo das fases presentes nas amostras e determinação de composição de contornos de grãos. Algumas análises de espectroscopia Auger, espectroscopia EPR e medidas de magnetização utilizando SQUID também foram realizadas, entretanto não serão discutidas em detalhes.

REFERÊNCIAS

- 1- F. L. A. Machado e W. G. Clark, Rev. Sci. Instrum. 59, 1176 (1988).
- 2- N. F. Leite, N. Cella, H. Vargas e L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. 61, 3025 (1987).
- 3- O. Pessoa, Jr., C. L. Cesar, N. A. Patel, H. Vargas, C. C. Ghizoni e L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. 59, 1316 (1986).

Como descrito no capítulo anterior, produzimos amostras policristalinas de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $0 \leq x \leq 0,50$, que foram sinterizadas em diversas temperaturas. Neste capítulo vamos descrever as diversas caracterizações a que estas amostras foram submetidas. Para uma melhor compreensão da sistemática adotada iremos discutir as séries produzidas em ordem cronológica de preparação e conseqüente caracterização. Por outro lado, não iremos discutir todas as séries que estudamos para não nos estendermos demais no assunto e também para não entrarmos em discussões diferentes daquelas que norteiam este trabalho. Entretanto, alguns destes dados serão utilizados para eventuais comparações em discussões específicas.

Sendo assim, vamos começar com a discussão da série de 950°C e assim sucessivamente como estabelecido no índice deste trabalho.

8.1- Série de 950°C

Como já descrito na discussão envolvendo as substituições de Cu por metais de transição no capítulo 3, todos os resultados discutidos foram observados em compostos sinterizados à temperatura de 950°C, a qual corresponde à temperatura de sinterização usual do composto não substituído $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Não fugimos a esta sistemática nas nossas primeiras séries, embora a literatura apresentasse evidências de temperaturas de sinterização menores que esta para as substituições de Ba por Na, K e Cs.¹ Neste caso, é importante salientar que os óxidos associados a estes metais alcalinos não são estáveis a temperaturas superiores a 850°C, os quais, em geral, se decompõem e existe a fuga da estequiometria desejada pois os metais envolvidos apresentam alta pressão de vapor.

Para estas séries, de estequiometria $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, com $x = 0,0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15$ e $0,20$, o tempo de sinterização foi da ordem de 60 horas em atmosfera de O_2 e o processo de sinterização foi o de reação de difusão no estado sólido. A primeira caracterização efetuada nestas amostras foi a difração de raios-X, como mostrado na Figura 1. A amostra com $x = 0,0$ apresentou as reflexões pertencentes à estrutura ortorrômbica, grupo espacial Pmmm,

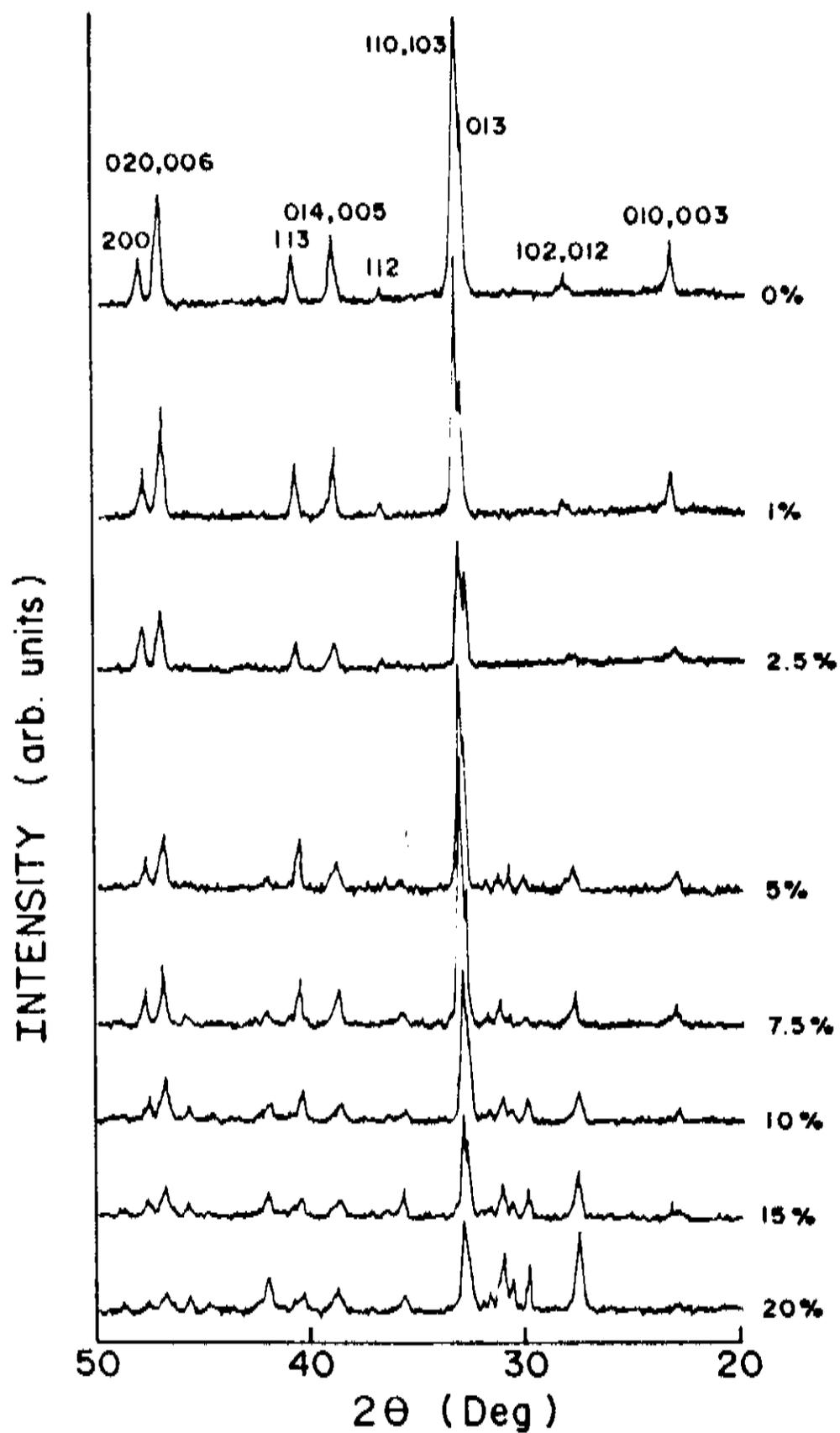


Figura 1 - Espectros de raios-X para todas as amostras estudadas. Os índices de Miller correspondem as reflexões do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

característica do composto supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e com parâmetros de rede $a = 3,823 \text{ \AA}$, $b = 3,886 \text{ \AA}$ e $c = 11,680 \text{ \AA}$, como observado na literatura.^{2,3} As demais amostras preservaram esta estrutura ortorrômbica, entretanto algumas modificações nos difratogramas foram observadas.

A primeira destas observações foi relacionada às amostras com $x = 0,0$, $0,01$ e $0,025$ que, aparentemente, mostraram fase única e não apresentaram alterações nos espectros quando estes foram comparados entre si. A amostra com $x = 0,05$ apresentou reflexões adicionais àquelas referentes à estrutura ortorrômbica, principalmente no intervalo de $27 \leq 2\theta \leq 32^\circ$, sugerindo a existência de outras fases. Uma análise das posições e intensidades destas reflexões demonstrou que estas são, em parte, pertencentes ao composto Y_2BaCuO_5 do diagrama ternário $\text{YO}_{1,5}\text{-CuO-BaO}$. Estas reflexões são aquelas que apresentaram $2\theta \cong 29,90$, $30,60$ e $31,60^\circ$, e que foram atribuídas como pertencentes ao composto citado acima de estrutura ortorrômbica, grupo Pbnm, e de parâmetros de rede $a = 7,123 \text{ \AA}$, $b = 5,649 \text{ \AA}$ e $c = 12,163 \text{ \AA}$.⁴ A análise dos difratogramas para as amostras com $x \geq 0,075$, onde estas reflexões adicionais apresentaram intensidades relativas maiores, confirmou a observação acima e também aquela anterior de que a estrutura ortorrômbica da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é preservada para toda a série.

Por outro lado, a existência de reflexões que

tiveram suas intensidades relativas aumentadas com o aumento da concentração de Mn, principalmente aquelas em $2\theta \cong 27,50, 31,14$ e $41,98^\circ$, não foram atribuídas a nenhum composto pertencente ao diagrama ternário $YO_{1,5}-BaO-CuO$. Entretanto, acreditávamos que estas reflexões adicionais e outras modificações encontradas nos difratogramas pudessem fornecer informações sobre a localização do Mn nestes compostos. Primeiramente, o espaçamento dos picos de difração mais intensos correspondendo às reflexões (110), (103) e (013) do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, perde resolução com o aumento da concentração de Mn, de maneira similar à transição de fase ortorrômbica-tetragonal por perda de Oxigênio,⁵ também estudado por nosso grupo. Esta observação seria consistente com a substituição dos átomos de Cobre presentes no plano basal da estrutura ortorrômbica por átomos de Manganês, induzindo uma transformação ortorrômbica-tetragonal, como observado nas substituições de Co e Fe,⁶ descritas no capítulo 2.

Outras mudanças nas intensidades e posições das reflexões para três regiões dos difratogramas foram estudadas em detalhe e são mostradas na Figura 2. Na Figura 2(a), uma análise detalhada das reflexões (006), (020) e (200) mostra pequenas alterações nas posições dos picos para todas as concentrações de Mn estudadas. Estas reflexões são particularmente interessantes pois representam frações dos parâmetros de rede c, b e a, respectivamente, da estrutura ortorrômbica do composto

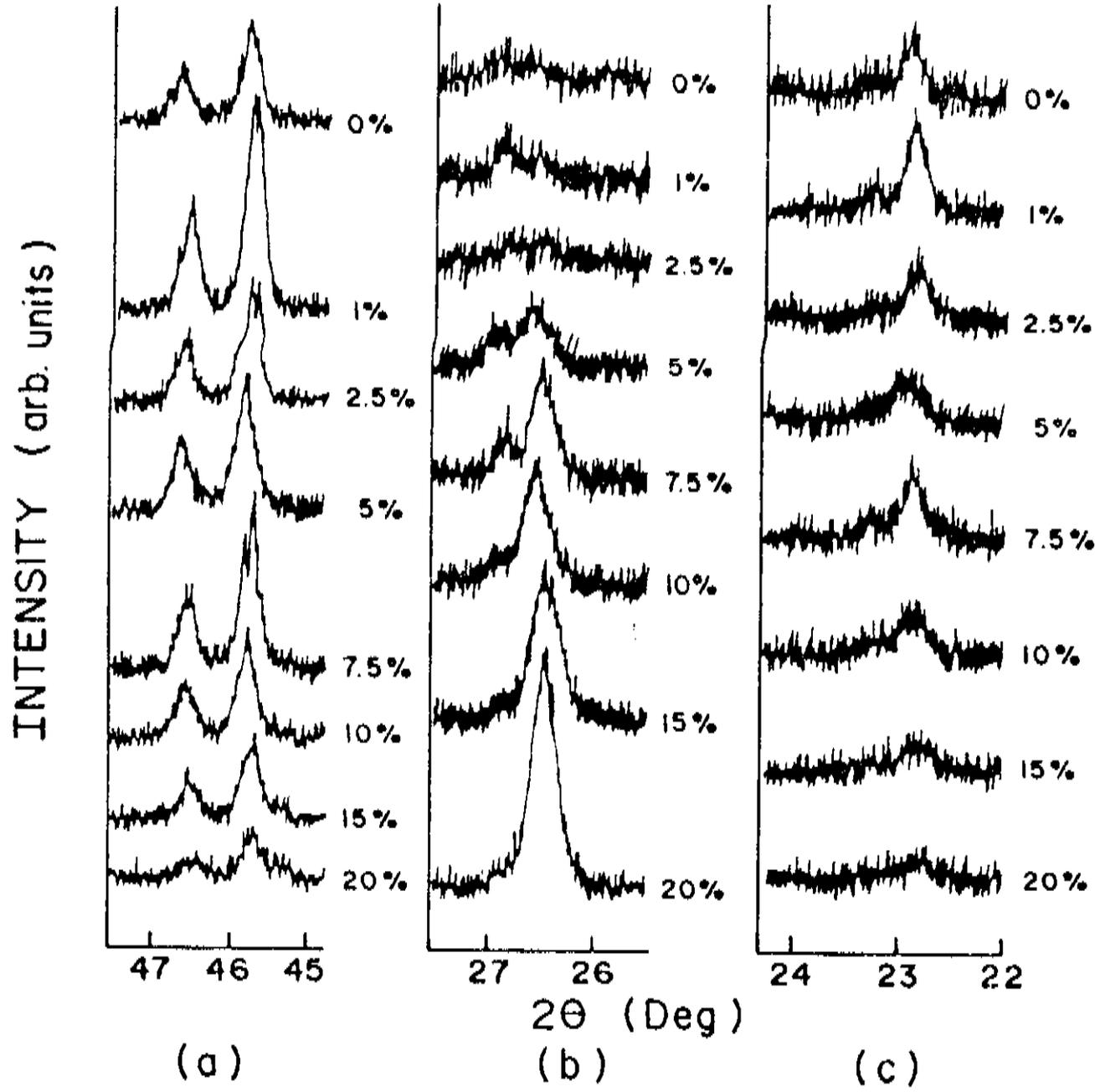


Figura 2 - Três regiões dos difratogramas para todas as concentrações de Mn em $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$. Os índices de Miller pertencentes a estas reflexões estão descritos na Figura 1.

123, e qualquer alteração significativa destes pode fornecer informações sobre possíveis modificações da célula unitária. Podemos notar mudanças nas intensidades relativas que forneceram uma acentuada separação das reflexões (006) e (020), e que, a partir da concentração de 5 at.% Mn, mostraram uma inversão das intensidades relativas, perda da definição dos picos e alargamento destas reflexões. Pode ser também observada uma pequena mudança nos espaçamentos referentes as reflexões (200) e (020), entretanto este fato não pode ser interpretado como uma modificação significativa da célula unitária ortorrômbica. Esta pequena alteração também foi encontrada por Gang Xiao e colaboradores⁷ para uma amostra apresentando substituição de 10 at.% de Cu por Mn. Na figura 2(b) as reflexões (102) e (012) parecem se fundir em apenas uma e é observado que a intensidade relativa desta cresce com o aumento da concentração de Mn. A posição final desta reflexão não é a mesma que a reflexão (102) pertencente à fase tetragonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$. Entretanto, a evolução das reflexões (102) e (012) como função da concentração de Mn apresenta comportamento similar às mudanças observadas em experimentos de retirada de Oxigênio no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ desenvolvido por nosso grupo, o qual apresenta uma transição ortorrômbica-tetragonal.⁵ A Figura 2(c) mostra uma acentuada perda de intensidade das reflexões (010) e (003) e também uma pequena alteração em suas posições.

Estas observações poderiam ser um indicativo da pouca variação do eixo c da célula unitária.

Devido a estas observações, poderíamos concluir que se o Mn substituisse algum átomo na estrutura cristalina do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, esta substituição não produziria modificações significativas nos parâmetros de rede. As mudanças observadas nas intensidades relativas das reflexões poderiam estar associadas a possíveis modificações nos fatores de estrutura destas reflexões. A combinação das mudanças nas intensidades relativas e posições das reflexões, como observado na fusão dos picos (102) e (012), poderia ser devido a mudança do fator de ocupação do Oxigênio dos sítios vizinhos àquele eventualmente ocupado pelo Mn.

Por outro lado, objetivando um estudo mais detalhado das observações descritas acima, fizemos cálculos de simulação de difratogramas envolvendo possíveis substituições de Mn em vários sítios da estrutura ortorrômbica do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Estas substituições, para diversas concentrações de Mn, foram feitas através de um programa que fornece o difratograma de pó esperado de um composto, quando são conhecidos sua estrutura cristalina e grupo espacial, as posições atômicas e os parâmetros da rede. Os resultados de substituições de Cu por Mn nos sítios pertencentes ao plano basal da estrutura ortorrômbica, em concentrações de até 20 at. % ou $x = 0,20$ na fórmula

$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, não apresentaram variações substanciais em relação ao composto não substituído. O mesmo ocorreu com as substituições efetuadas nos sítios de Cu pertencentes aos planos adjacentes ao átomo de Ítrio, com a substituição de Ba por Mn e Y por Mn. Uma outra possibilidade que testamos foi a variação do teor de Oxigênio na estrutura e simultaneamente as substituições listadas acima. Mesmo assim, nenhuma alteração significativa no difratograma obtido em relação ao do composto não substituído foi observada.

Estes resultados indicavam que, sob o ponto de vista da simulação de difratogramas de pós, a possível substituição de qualquer elemento presente na estrutura ortorrômbica por Mn não deveria fornecer grandes alterações no espectro de raios-X. Entretanto, como descrito acima, uma série de mudanças foram observadas nos difratogramas obtidos experimentalmente para as diferentes concentrações de Mn quando comparados àquele do composto não substituído, indicando, assim, que o problema seria um pouco mais complexo.

Para fornecer subsídios para uma discussão mais ampla com relação à substituição ou não do Mn na estrutura cristalina, efetuamos as medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética em todas as amostras da série. A dependência da temperatura crítica supercondutora (T_c), obtida através da transição resistiva e diamagnética, como função da concentração de

Mn é mostrada na Figura 3. Pode ser observado que a amostra não substituída apresenta $T_c \cong 92$ K e uma pequena largura de transição de aproximadamente 2 K. Uma outra observação importante é que a temperatura do início da transição, T_{onset} , e a temperatura de resistividade zero, T_{co} , são constantes no intervalo de substituição $0 \leq x \leq 0,10$. Este comportamento indica que a substituição por Mn neste intervalo não causa alterações mensuráveis em T_c . Por outro lado, para $x \geq 0,10$, a substituição de Mn provoca uma mudança significativa em T_c , entretanto não sendo suficiente para a destruição da supercondutividade. Uma outra característica importante é que T_{onset} permaneceu constante para toda a série estudada. Existem poucos resultados na literatura que possam ser comparados com estes aqui apresentados. Não temos conhecimento de outros grupos que tenham estudado de forma sistemática esta substituição. Por outro lado, nosso T_{co} de 89 K para a amostra com $x = 0,10$ concorda, em magnitude, com o resultado descrito por Prased e seus colaboradores.⁸ De forma contrária, Gang Xiao e colaboradores⁷ apresentaram T_c de 80 K para a mesma amostra, enquanto que o nosso resultado forneceu o valor de 91 K.

T_c demonstrou um decréscimo não linear em função da concentração de Mn e comportamento diferente quando comparado com as substituições de Zinco,⁹ Níquel,¹⁰ Ferro,¹¹ Cobalto,¹² e Alumínio.¹³ A largura de transição é praticamente constante, $\cong 2$ K, até a concentração de

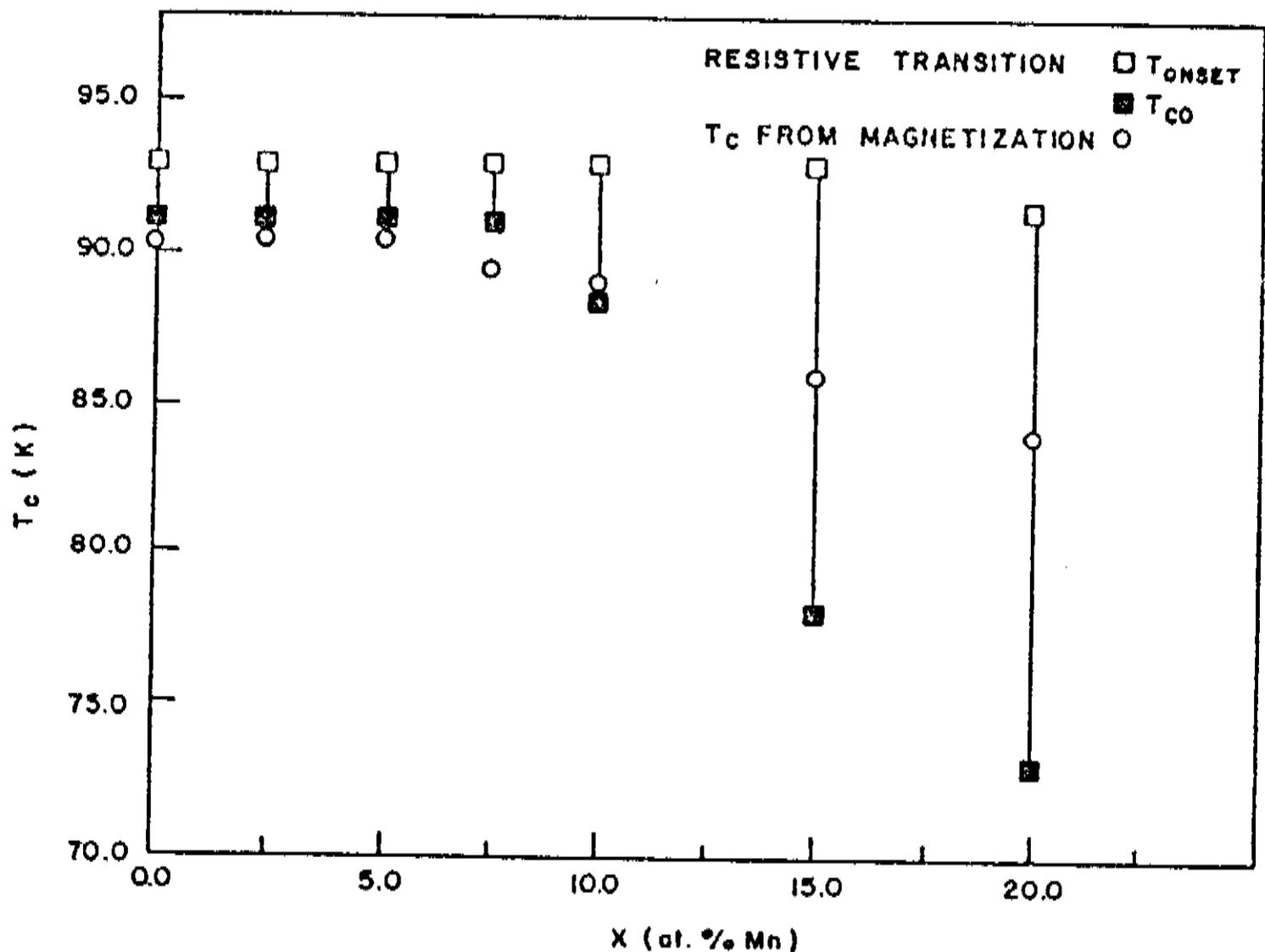


Figura 3 - Temperatura crítica supercondutora determinada através da transição resistiva e magnética como função da concentração de Mn em compostos $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$.

7,5 at.% Mn e, para concentrações maiores, é observado um aumento gradual em sua magnitude, culminando em um valor de aproximadamente 20 K para a amostra de 20 at.% de substituição. O comportamento de T_{onset} , sendo praticamente constante para todas as amostras da série, confirmou os resultados obtidos por difratometria de raios-X, onde a estrutura ortorrômbica foi preservada para as amostras. Por outro lado, a resistividade elétrica no estado normal forneceu informações adicionais para uma discussão mais completa de toda a série.

As Figuras 4 e 5 mostram a resistividade como função da temperatura para toda a série, onde separamos as amostras com concentrações $0 \leq x \leq 0,10$ na Figura 4 e as com concentrações com $x = 0,15$ e $0,20$ na Figura 5.

A Figura 4 mostra que a resistividade, no estado normal, pode ser descrita pela fórmula $\rho(T) = A_0 + B_0 T$ para todas as amostras, analogamente a sistemas metálicos descritos pelo modelo de um gás de elétrons livres, onde o termo linear da dependência com a temperatura é devido ao espalhamento dos portadores pelas vibrações térmicas da rede. A amostra não substituída apresenta alta resistividade à temperatura ambiente e um comportamento tipo metálico, como observado por outros grupos.¹⁻³ As outras amostras com $x = 0,025$, $0,05$, $0,075$ e $0,10$, apresentam comportamento análogo à amostra não substituída. Pode ser também observado que A_0 e B_0 crescem com a concentração de Mn. Uma observação

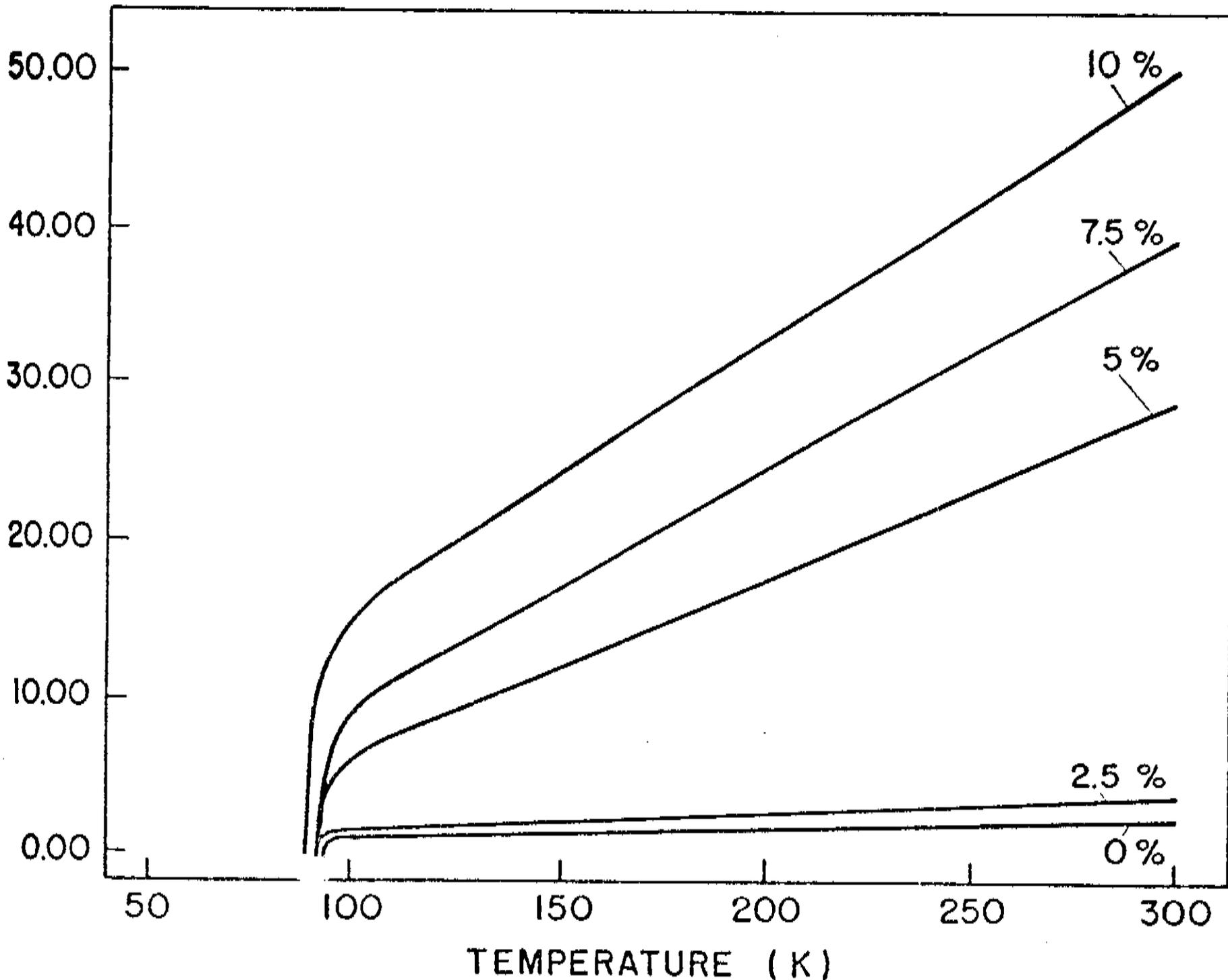


Figura 4 - Resistividade como função da temperatura para amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075$ e $0,10$.

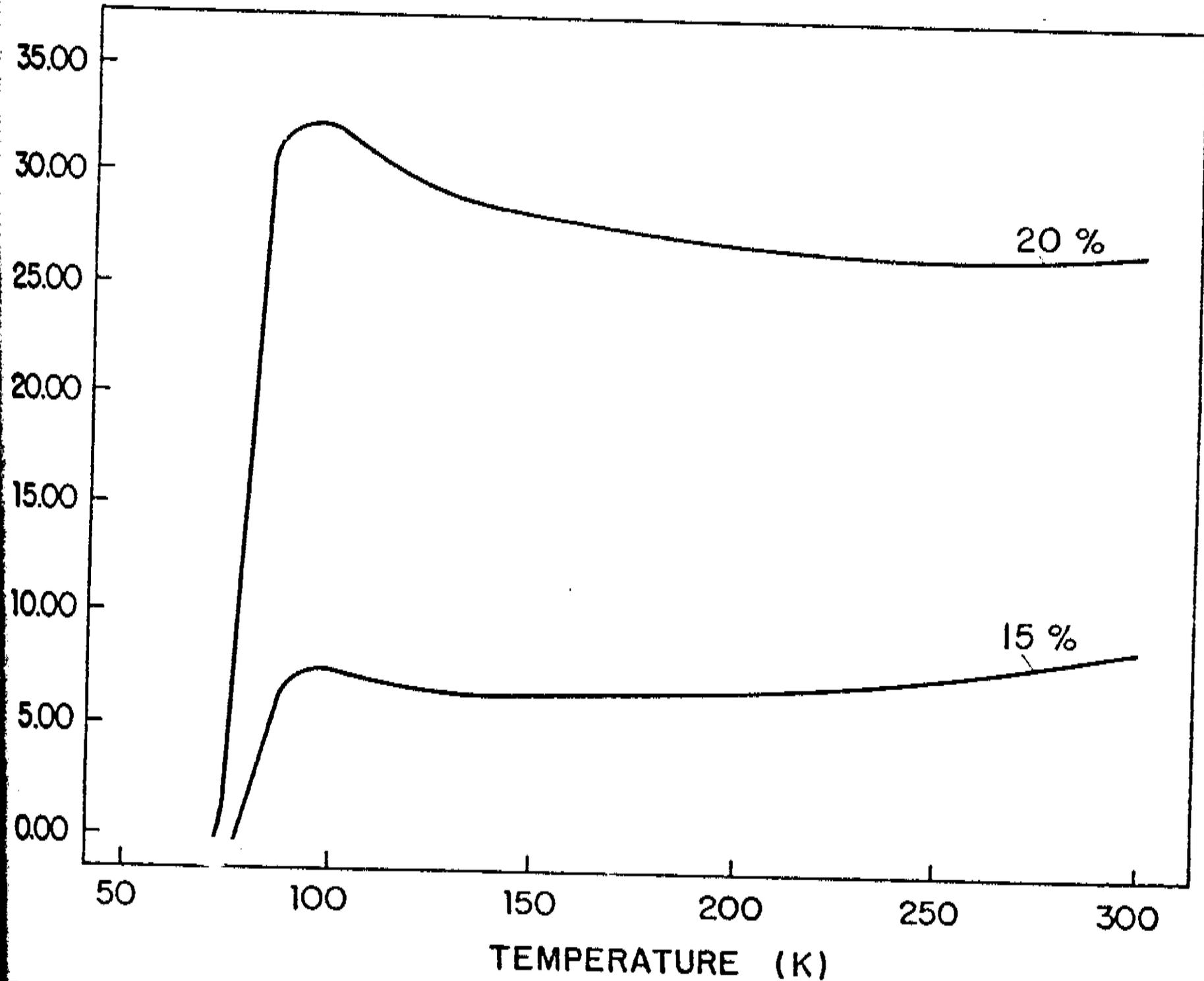


Figura 5 - Resistividade como função da temperatura para amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,15$ e $0,20$.

importante é que as amostras com $x = 0,0$ e $0,025$ apresentam A_0 e B_0 muito próximos, como mostrado na Tabela 1. Para concentrações maiores que $x = 0,025$ a magnitude de B_0 cresce consideravelmente e sugere uma forte dependência de B_0 com a concentração de Mn. Entretanto, os valores de B_0 para as amostras com $x = 0,075$ e $0,10$, não apresentam grandes variações entre si, quando comparados às variações observadas em A_0 .

Estes resultados indicaram que a substituição do Cu por Mn no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ atua no sentido de crescer consideravelmente sua resistividade elétrica no estado normal e, simultaneamente, preserva o comportamento linear do termo dependente da temperatura. Um dado curioso, entretanto, é a forte dependência do termo B_0 com a concentração de Mn. Sabendo-se da presença da fase semicondutora Y_2BaCuO_5 , em amostras com $x \geq 0,05$, foi difícil uma explicação para estes dados em termos de um sistema típico de percolação¹⁴ apresentando uma fase condutora de alta resistividade (o composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) e uma outra fase apresentando comportamento semicondutor (Y_2BaCuO_5). Um sistema apresentando estas características não pode ser associado a um sistema de percolação perfeito, entretanto deveria manter, até seu limite de percolação, uma pequena variação no termo linear da resistividade elétrica de sua fase condutora, como observado no sistema Au- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^{15,16} Neste sistema, também a dependência da resistividade elétrica à

X Cat. % Mn)	A_0 ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$)	B_0 ($10^{-6} \Omega \text{ cm/K}$)	$\rho(300 \text{ K})$ ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$)
0,0	0,101	5,816	1,846
0,025	0,312	6,019	2,118
0,05	0,481	87,43	26,71
0,075	2,522	113,66	36,66
0,10	3,678	155,12	50,22

Tabela 1 - Dados obtidos das curvas de resistividade como função da temperatura para as amostras estudadas. $\rho(T) = A_0 + B_0 T$, obedecendo o comportamento metálico convencional.

temperatura de 300 K varia muito pouco para grandes concentrações de Au. A grande dependência de B_0 com a substituição de Mn inibe este argumento e sugere que outros mecanismos devem ser importantes no espalhamento dos portadores nestes materiais. Acreditamos que o comportamento devido às junções fracas (weak links) presentes nos contornos de grãos, o espalhamento devido à porosidade e fases adicionais não supercondutoras devem apresentar papel de importância fundamental para uma melhor análise destes dados.

Por outro lado, estes resultados são consistentes com a precipitação de fases adicionais devido à substituição de Cu por Mn no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, confirmando os resultados obtidos por difração de raios-X.

Para as amostras com $x = 0,15$ e $0,20$, (Figura 5), a resistividade como função da temperatura no estado normal apresentou um mínimo na resistividade como função da temperatura no intervalo de temperatura medido. Por outro lado, a resistividade no plano basal é muito sensível à possível substituição dos átomos de Cobre e da concentração de Oxigênio no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, como descrito anteriormente. Em particular, a dopagem com oxigênio faz com que o isolante de Mott $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ experimente uma transição para o comportamento metálico com uma dependência linear da resistividade em uma faixa apreciável de temperatura.¹⁷ Diversos autores utilizaram

mecanismos diferentes para explicar este comportamento. Gurvich e Flory¹⁷ e outros¹⁸ assumem que o espalhamento elétron-fônon seja o responsável por tal comportamento. Lee e Read¹⁹ creditam o comportamento à interação elétron-elétron (buraco-buraco) e Anderson e Zhou²⁰ ao espalhamento elástico entre holons e spinons no estado RVB.

A Figura 5 mostra que, mesmo com visível mínimo na resistividade, para temperaturas mais altas o comportamento linear da resistividade é preservado. Este mínimo tem sido atribuído por diversos autores como sendo devido a efeitos de localização ou uma evidência do comportamento semicondutor.²¹

A primeira possibilidade que examinamos para uma explanação do mínimo presente nas medidas de resistividade foi o efeito de localização e desordem em sistemas de 2 dimensões. A condutividade elétrica devido a estes efeitos é dada por $\beta \ln (T/T_0)$, onde o coeficiente β é a soma do termo de localização dominante no mecanismo de espalhamento e o termo devido à interação Coulombiana.²² Sendo assim, a condutividade pode ser escrita por

$$\sigma = \sigma_0 + \beta \ln (T/T_0) \quad (1)$$

onde $\sigma_0 = 1/\rho_l$ e ρ_l pode ser obtido do termo linear da resistividade no limite de altas temperaturas.

Entretanto, a equação (1) é obtida através de teoria de perturbação e é válida apenas para o limite de localização fraca.²² Sendo assim, se houvesse a substituição de 15 e 20 at.% de Mn na estrutura do composto 123, certamente este nível de substituição seria considerado fora do intervalo de validade deste modelo.

Uma outra possível explicação para o mínimo na resistividade é o efeito Kondo,²³ efeito este associado ao espalhamento dos elétrons de condução por impurezas magnéticas em ligas metálicas. A presença da interação de troca s-d introduz um termo adicional à resistividade da forma $\alpha \ln (T)$. A constante α é proporcional à integral de troca s-d e o sinal negativo de α leva ao mínimo encontrado na resistividade. Tentamos descrever a resistividade das amostras através da expressão

$$\rho (T) = A_0 + B_0 T - \alpha \ln (T) \quad (2)$$

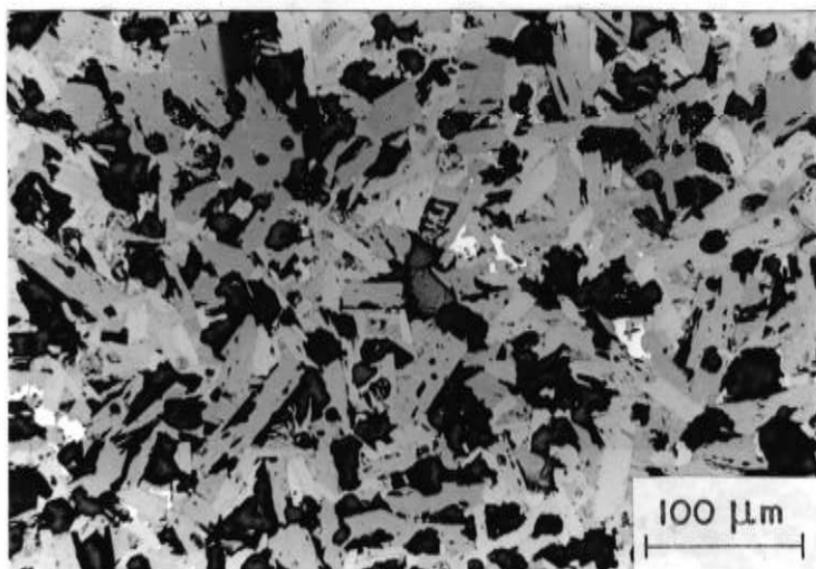
mas não foi possível uma boa aproximação para os dados experimentais. Sendo assim, o comportamento tipo Kondo não foi por nós atribuído a estas amostras. Evidentemente, este comportamento poderia ser observado se a substituição do Cu por Mn se efetivasse, por exemplo, nos planos de Cobre adjacentes ao átomo de Itrio na estrutura, como ocorre na substituição de Zn por Cu e descrito anteriormente. Uma outra substituição em que é observado o comportamento tipo Kondo é a do Cu por Ga em

compostos $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.²⁴ A resistividade no estado normal obedece a relação (2) para concentrações até 3 at.% Ga e a introdução do Ga nos sítios de Cu faz com que os portadores associados aos estados p dos sítios de Oxigênio interajam fortemente com os do Cu 3d. A introdução do Ga nos sítios de Cobre deve, de alguma maneira, levar a um comportamento tipo Kondo.

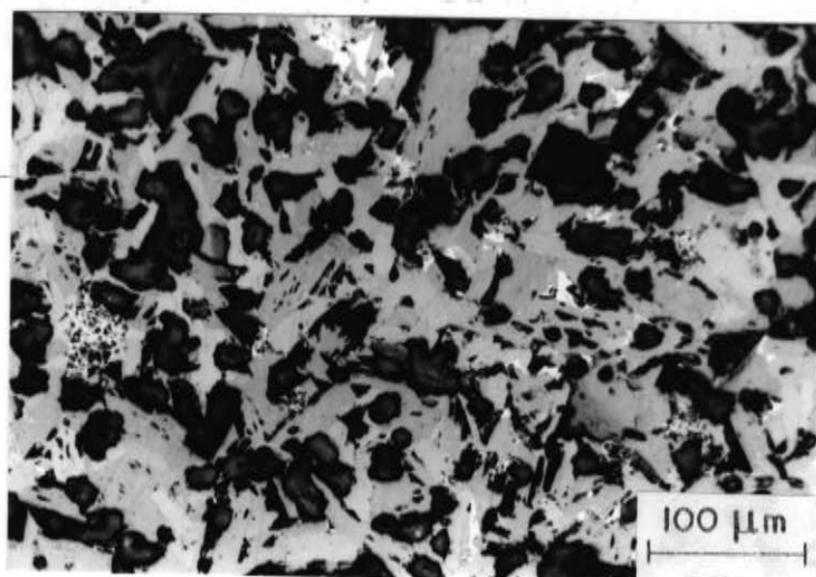
Uma outra possibilidade para o mínimo observado na resistividade está associada à abertura de um "gap" de energia no sistema, como observado em sistemas semicondutores. Existem exemplos descritos na literatura em que o mínimo da resistividade em sistemas de baixa dimensionalidade é associado a formação de ondas de densidade de carga.²⁵ Entretanto, experimentos recentes não confirmam a existência destas ondas²⁶ nestes materiais. O processo de ativação associado com a abertura de "gap" de energia deveria resultar em uma dependência da resistividade em função da temperatura da forma $\rho \propto \text{EXP}(1/T)$, para o limite de baixas temperaturas. Este comportamento também não foi observado por nós nestes dados para as amostras de 15 e 20 at.% Mn de substituição.

A necessidade de uma explicação consistente para este comportamento fez com que utilizássemos os resultados obtidos na análise ceramográfica para toda a série de amostras estudada. A Figura 5 apresenta alguns destes resultados. Nesta figura são mostradas as

Figura 6 - Microestrutura das amostras com $x = 0,0$ (a),
0,025 (b), 0,05 (c) e 0,075 (d).

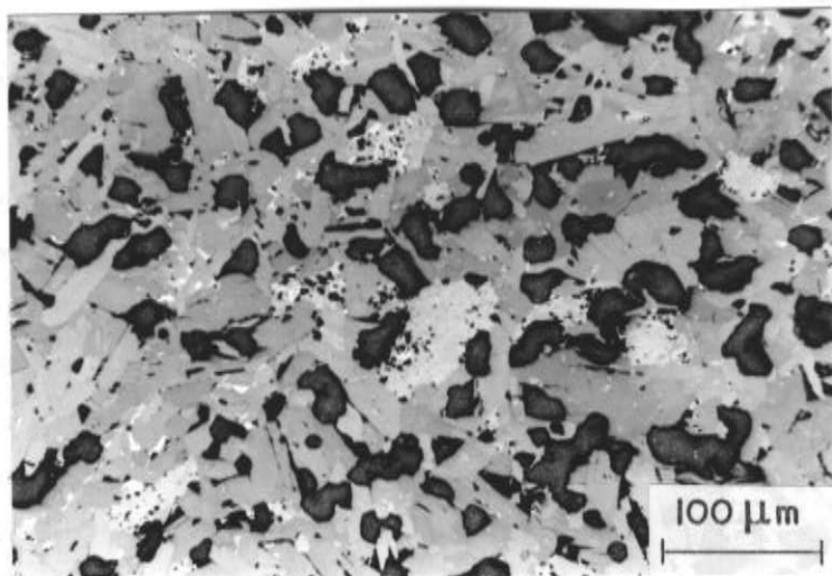


(a)

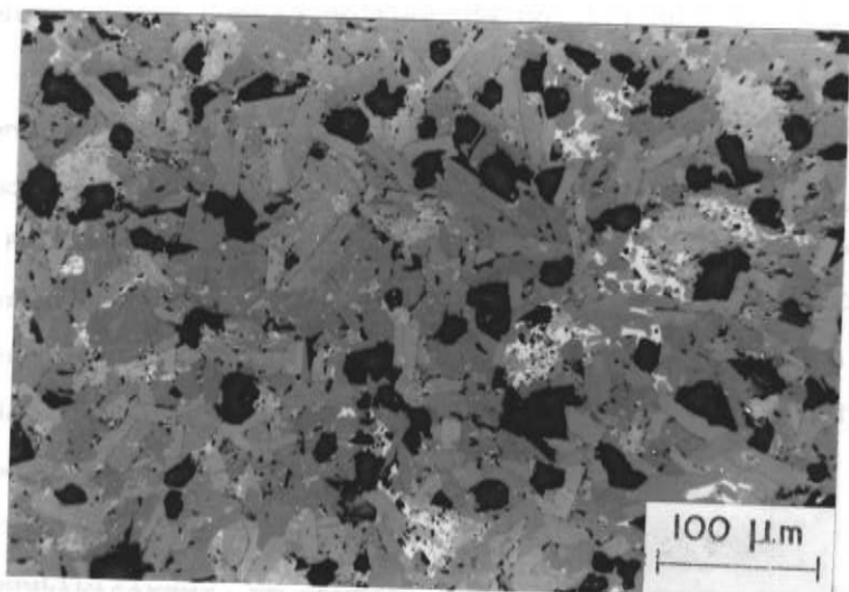


(b)

Figura 6 - Microestrutura das amostras com $x = 0,0$ (a),
 $0,025$ (b), $0,05$ (c) e $0,075$ (d).



(c)



(d)

micrografias das amostras com $x = 0,0$ (a), $0,025$ (b), $0,05$ (c) e $0,075$ (d). Pode ser observado que, mesmo a amostra com $x = 0,0$, apresenta pequena concentração de fases adicionais precipitadas intragranularmente, contrariando o resultado de difratometria de raios-X que indicou fase única para o composto. Dado este que confirma a maior sensibilidade da técnica para a determinação de possíveis fases adicionais, quando comparada à difratometria de raios-X. Uma análise quantitativa da fase de coloração branca, como mostrado na Figura 6 (a), e obtida através de microsonda eletrônica, revelou que esta é o óxido de Cobre (CuO).

É também observado que as amostras são porosas, entretanto esta porosidade decresce com o aumento da concentração de Mn até $x = 0,075$. Resultados de medidas de densidade em função do teor de Mn, (Figura 7), mostram que a densidade apresenta um crescimento para concentrações até $x = 0,075$, onde apresenta seu valor máximo, e decresce para valores acima deste.

Para as amostras substituídas pode ser observado a presença de outras fases adicionais diferentes do CuO que também precipitam intragranularmente, entretanto as medidas de microsonda eletrônica quantitativa não foram reproduzíveis para diversos pontos das amostras. Um fato importante foi que, independentemente da reprodutibilidade da razão dos metais encontrada nas medidas, todas as análises mostraram que esta(s) fase(s) eram ricas em Ba e Mn.

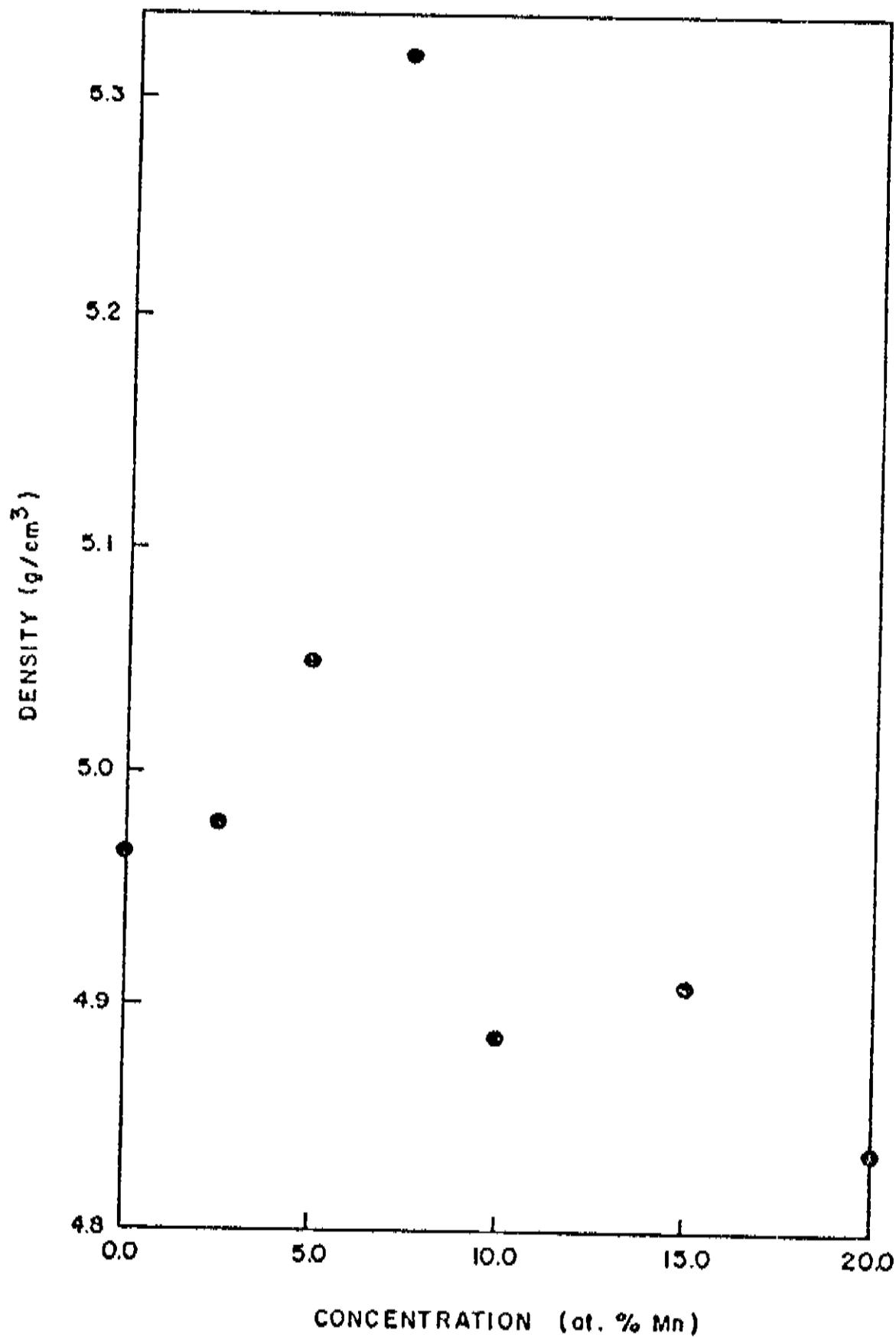


Figura 7 - Densidade como função da concentração de Mn em amostras $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$. A amostra com $x = 0,0$ apresenta aproximadamente 80% da densidade teórica.

Entretanto, o fato mais importante para a análise dos dados de resistividade das amostras com $x = 0,15$ e $0,20$ foi que estas apresentaram uma porosidade muito maior que aquelas mostradas na Figura 6. A micrografia da amostra apresentando $x = 0,20$ é mostrada no capítulo seguinte onde é comparada com as outras amostras de mesma estequiometria, sujeitas a diferentes temperaturas de sinterização. Lá pode ser observado que a amostra apresenta uma alta porosidade e grãos muito menores que aqueles encontrados nas amostras com baixo teor de Mn (características observadas também na amostra com $x = 0,15$).

Este fato poderia ser uma explicação para o mínimo encontrado no comportamento da resistividade como função da temperatura. Devido à presença substancial de poros e fases adicionais, a resistividade deve apresentar uma magnitude alta no estado normal, como observado na Figura 5. O espalhamento dos portadores devido à presença de fases adicionais e poros deve contribuir substancialmente para este fato. Um outro aspecto importante é que, mesmo apresentando tamanho médio muito pequeno, os grãos presentes nas amostras apresentam estequiometria $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e comportamento metálico. Sendo assim, quando a temperatura é decrescida deve haver uma competição entre as fases que contribuem positivamente para a resistividade e aquela que contribui de forma negativa ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$). Para altas temperaturas o composto se

comporta como um metal convencional, pois a contribuição resistiva dos pequenos grãos condutores decresce de forma linear com a temperatura. A contribuição dos poros e interfaces, em geral, independe da temperatura e apresenta uma contribuição constante. Entretanto, com o decréscimo da temperatura existe uma competição entre a contribuição das fases adicionais semicondutoras, que crescem em magnitude, e a metálica, associada ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Em uma dada temperatura, estas duas contribuições são comparáveis, gerando um mínimo na resistividade. Pode ser observado na Figura 5 que a temperatura associada ao mínimo na resistividade para a amostra com $x = 0,15$ é menor, em magnitude, que aquela referente à amostra com $x = 0,20$. Este fato evidencia a maior quantidade de fases semicondutoras presentes na amostra com $x = 0,20$, que também contribuem para o alargamento da transição resistiva.

Os dados de susceptibilidade magnética como função da temperatura sustentam todos os resultados apresentados até o momento e são mostrados na Figura 8. Pode ser observado que a amostra não substituída apresenta transição supercondutora estreita e ao redor de 90 K, um pouco menor em magnitude que T_c obtido através da transição resistiva. A mesma transição supercondutora estreita pode ser observada nas amostras com $x = 0,025$, $0,05$ e $0,075$. Para as amostras com alta concentração de Mn, $x = 0,10$, $0,15$ e $0,20$, a largura da transição

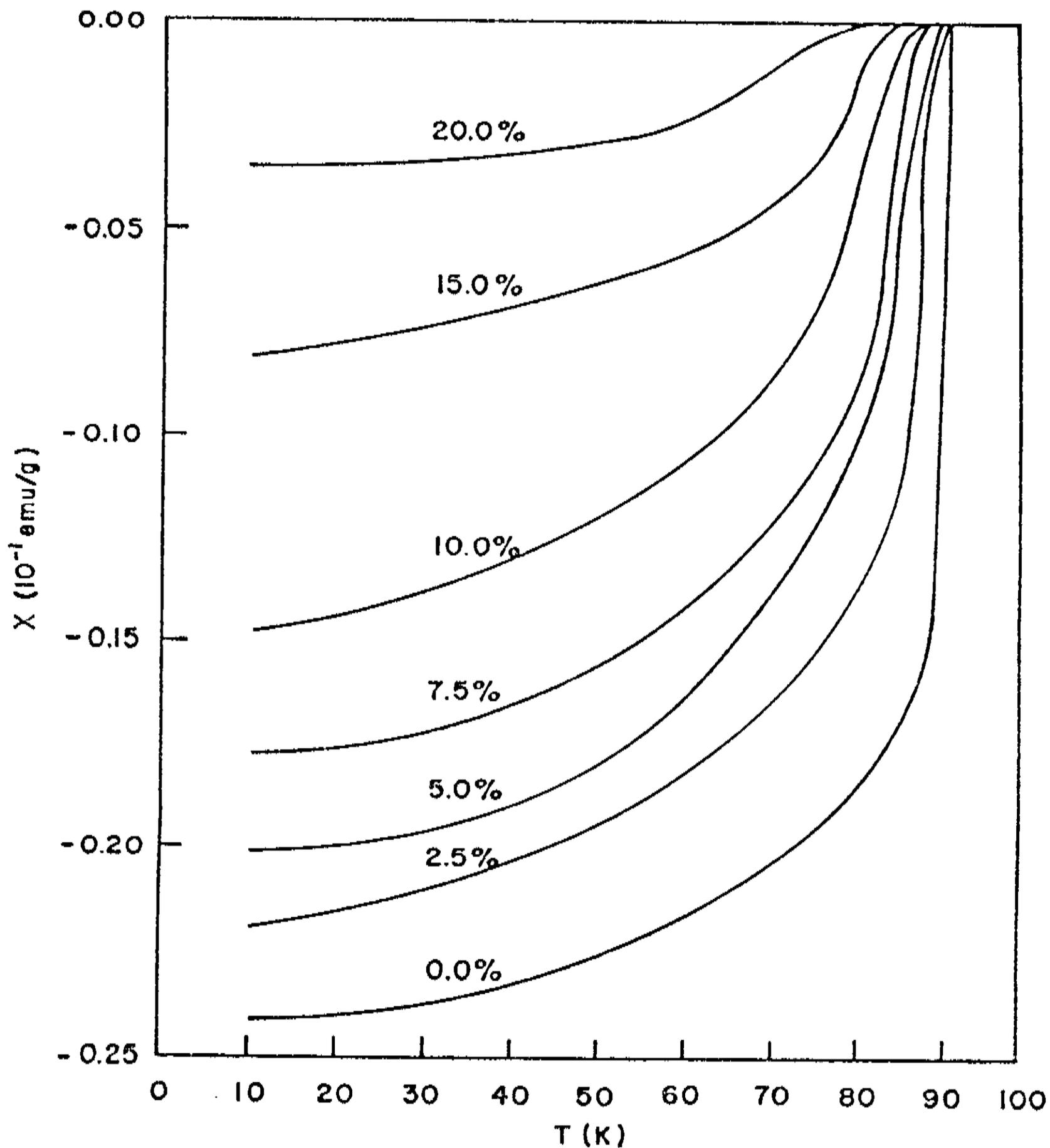


Figura 8 - Susceptibilidade magnética como função da temperatura para amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

supercondutora aumenta de maneira crescente com a crescente concentração de Mn.

A Figura 8 forneceu informações importantes para o estudo detalhado deste sistema. A primeira informação está associada à magnitude do sinal diamagnético observado para toda a série. Pode ser observado que o sinal diamagnético decresce de forma contínua para concentração crescente de Mn. Para uma melhor abordagem deste comportamento assumimos que a magnitude do sinal diamagnético, para uma dada temperatura, atuaria como um valor de referência para a amostra não substituída, sendo 100 % de fração supercondutora. Sendo assim, para uma dada temperatura, a fração relativa supercondutora para toda a série pode ser determinada através de suas porcentagens em relação ao sinal diamagnético da amostra referência. A Figura 9 mostra esta fração para as temperaturas de 10 e 30 K. Pode ser observado que a fração relativa supercondutora decresce linearmente com a concentração de Mn a uma razão de 4,3 (% / at.% Mn) e deveria apresentar fração zero para concentrações ao redor de 24 at.% Mn. Este resultado é consistente com a presença de fases adicionais não supercondutoras nas amostras como Y_2BaCuO_5 , observada em difração de raios-X, e CuO, determinada por microsonda eletrônica quantitativa. Por outro lado, nenhuma informação sobre um possível ordenamento antiferromagnético devido à presença do Mn na estrutura cristalina do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi obtida.

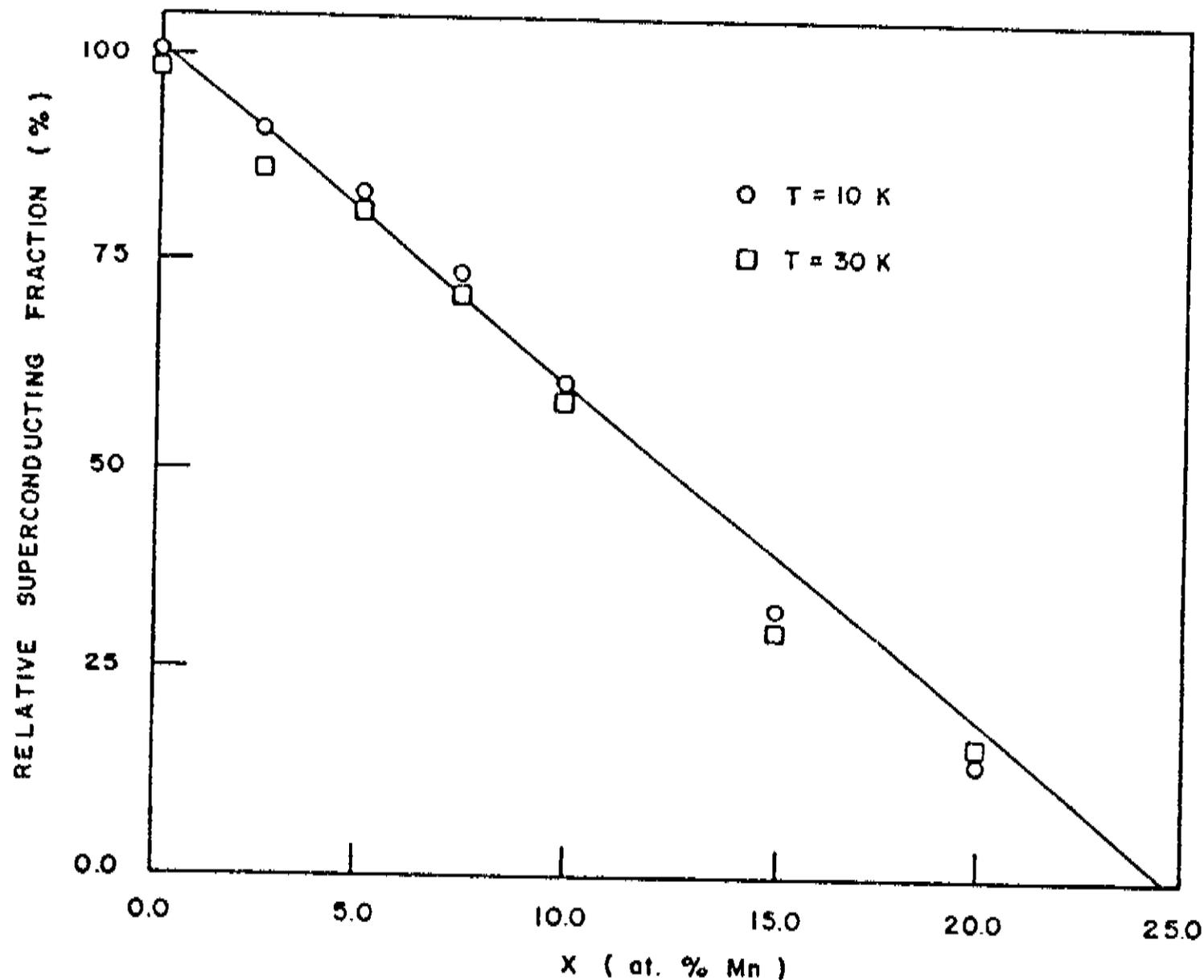


Figura 9 - Fração relativa supercondutora como função da concentração de Mn para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$. Assumimos que a amostra com $x = 0,0$ apresenta 100 % de fração supercondutora.

Uma outra informação importante foi retirada da largura da transição supercondutora e é mostrada na Figura 10. Lá pode ser observado a dependência da susceptibilidade magnética como função da temperatura nas vizinhanças da transição. A amostra não substituída apresenta uma transição estreita, aproximadamente 3 K, enquanto as amostras com substituições de 2,5, 5,0 e 7,5 at.% Mn mostram uma largura de transição um pouco maior, em média 7 K. Por outro lado, a partir de concentrações tão altas como 10 at.% Mn, é mostrado que as larguras de transição supercondutora aumentam consideravelmente, sendo para a amostra com $x = 0,20$ da ordem de 25 K. Atribuimos este fato à penetração do campo magnético nos grãos destas amostras e, conseqüentemente, à transição destes grãos para o estado normal. Como já discutido, a partir de altas concentrações, $x \cong 10$ at.% Mn, a microestrutura destas amostras revelou tamanho de grãos muito menores que aquelas com baixo teor de Mn. Estimamos estes grãos como sendo, em média, menores que $5 \mu\text{m}$. Por outro lado, Kossler e seus colaboradores²⁷ determinaram a dependência da profundidade de penetração do campo como função da temperatura para o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde é mostrado que a profundidade de penetração é aproximadamente constante e da ordem de $0,15 \mu\text{m}$ para o intervalo $5 \leq T \leq 60$ K. Para temperaturas acima de 60 K a profundidade de penetração cresce exponencialmente e atinge ao redor de 85 K valores tão altos quanto $0,3 -$

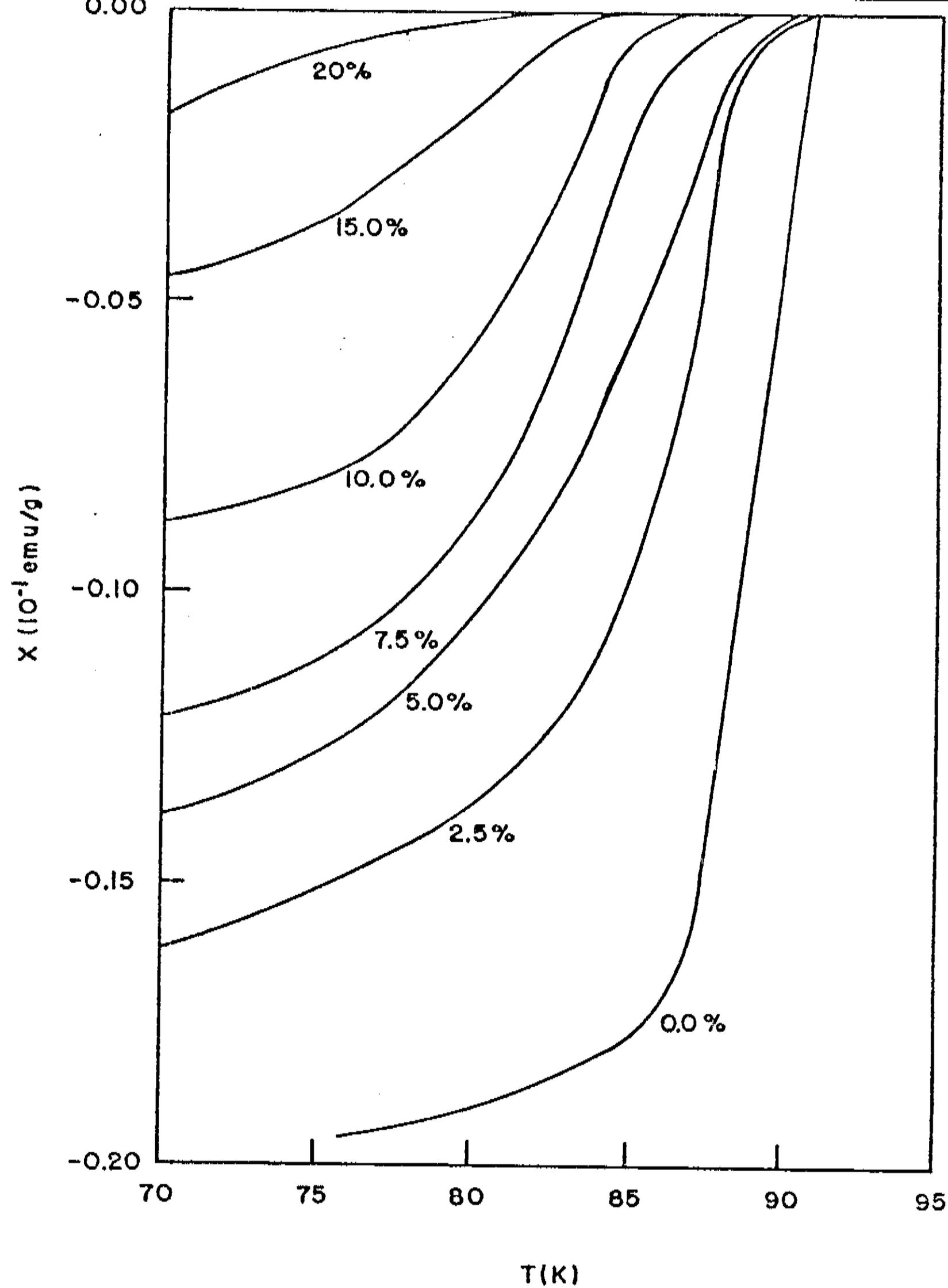


Figura 10 - Susceptibilidade magnética como função da temperatura nas vizinhanças da transição supercondutora para amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

0,5 μm . Sendo assim, para temperaturas da ordem de 70 K a penetração do campo nestes pequenos grãos já é suficiente para conduzi-los ao estado normal, alargando consideravelmente a transição supercondutora, como observado experimentalmente.

Apesar de todas estas caracterizações, não foi possível a determinação precisa da possível substituição do Mn por qualquer átomo na estrutura ortorrômbica do composto 123. Por outro lado, algumas conclusões podem ser retiradas:

a) A presença das fases ortorrômbicas Y_2BaCuO_5 e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, determinada por difração de raios-X, determinou que as amostras são multifásicas e, com isto, sugeriu fuga de estequiometria e possível não substituição do Mn na estrutura do composto 123.

b) A análise das microestruturas revelou que, para concentrações acima de 10 at.% Mn, a temperatura de sinterização de 950°C se mostrou insuficiente para a completa reação das amostras. A este fato foi atribuído o alargamento das transições supercondutoras obtidas por resistividade elétrica e susceptibilidade magnética.

Sendo assim, para estudarmos mais completamente estes sistemas, fizemos, para as mesmas concentrações, um tratamento à temperatura de 970°C .

8.2- Série de 970°C

A sinterização das amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15$ e $0,20$, na temperatura de 970°C envolve uma abordagem um pouco diferente da série de 950°C. Na temperatura de 950°C, a formação do(s) composto(s) no sistema Y-Ba-Cu-O, nas vizinhanças da fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, se dá pelo processo de reação de difusão no estado sólido, envolvendo a difusão das partículas presentes no estado sólido. Para a temperatura de 970°C, a reação de formação do composto é assistida pela presença de líquido, como observado por diversos grupos que estudaram o diagrama ternário $YO_{1,5}$ -BaO-CuO.²⁸⁻³⁰ Sendo assim, a sinterização a esta temperatura é conhecida como sinterização na fase líquida, sendo caracterizada pela coexistência de uma fase líquida, fora da estequiometria, com uma particular fase sólida. A fase líquida, em geral, aumenta a razão da ligação das partículas durante o processo de sinterização. Acompanhando as ligações entre as partículas, são observadas mudanças na estrutura de poros e propriedades sensíveis à microestrutura como a condutividade, ductibilidade, permeabilidade magnética, resistência à corrosão, dureza, etc.³¹

Em geral, o tratamento efetuado para a descrição do processo de sinterização envolve, como primeira

consideração, a pressão. Muitas das sinterizações são efetuadas sem uma pressão externa, entretanto para diversas aplicações com alto desempenho, a necessidade de altas densidades provoca o uso de fontes de pressão externa. Algumas técnicas como pressão a quente, pressão isostática a quente, forjamento a quente e extrusão a quente, utilizam a combinação da temperatura, tensão e deformação para a melhor densificação de pós compactados. Por outro lado, a sinterização na fase líquida apresenta forças internas suficientes para este objetivo, através da ação de capilaridade da fase líquida sobre a fase sólida, sendo que forças externas como a pressão não são necessárias para uma melhor compactação. A magnitude da força de capilaridade é equivalente, em geral, a uma pressão externa muito grande.

Enquanto a reação de difusão no estado sólido é um processo muito conhecido, a sinterização na fase líquida é aquele que apresenta maior aplicação industrial. Entre os diversos processos diferentes descritos por Eremenko e seus colaboradores,³² nossas amostras foram fabricadas pela chamada sinterização supersólidas que consiste na sinterização de um composto em uma temperatura situada entre as linhas sólidas e líquidas em um diagrama de fase em equilíbrio, sendo o precursor um material pré-reagido. Uma outra alternativa para o processo de sinterização na fase líquida consiste na mistura de dois ou mais pós que atingem a formação de líquido durante a sinterização.

Entretanto, como descrito anteriormente, estas amostras foram sinterizadas à temperatura de 950°C durante um longo intervalo de tempo, sendo o último tratamento em uma temperatura acima da temperatura sólida no diagrama de fase ternário $YO_{1,5}$ -BaO-CuO, caracterizando a sinterização supersólida.

Sendo assim, estas amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e a Figura 11 mostra estes resultados para as amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, com $x = 0,0, 0,05, 0,10$ e $0,20$. Pode ser observado que a amostra não substituída, $x = 0,0$, apresenta as reflexões de Bragg e seus correspondentes índices de Miller pertencentes à estrutura ortorrômbica associada ao composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com parâmetros de rede $a = 3,825$ Å, $b = 3,885$ Å e $c = 11,681$ Å. Estes parâmetros não apresentaram alterações significativas quando comparados aos descritos para a amostra sinterizada à temperatura de 950°C. Como na série de 950°C, todas as amostras preservaram a estrutura ortorrômbica do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e algumas apresentaram alterações que iremos discutir. Para a amostra com $x = 0,05$, além das reflexões pertencentes à fase ortorrômbica 123, pode ser observado o aparecimento de reflexões adicionais, reflexões estas observadas também nas amostras com $x = 0,10$ e $0,20$, e que foram identificadas como sendo pertencentes ao composto ortorrômbico Y_2BaCuO_5 , como observado na série de 950°C. Estes picos são indicados pela letra a na Figura 11, e

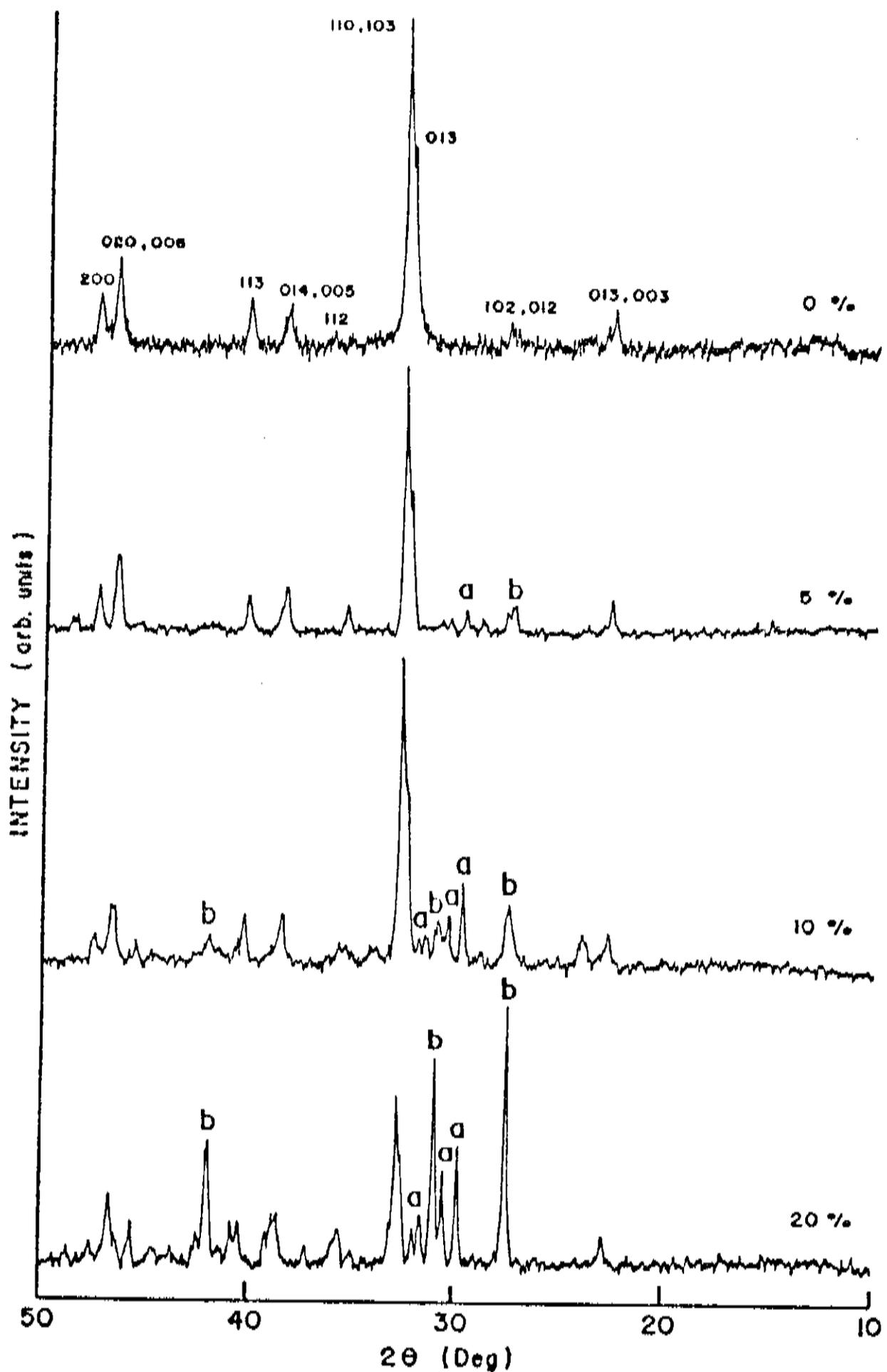


Figura 11 - Difratoogramas para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,05, 0,10$ e $0,20$. As reflexões pertencentes ao composto Y_2BaCuO_5 são indicadas pela letra a. A letra b indica reflexões adicionais encontradas nos difratogramas.

uma outra fase adicional é observada, sendo suas reflexões principais indicadas pela letra b. A indexação das fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e Y_2BaCuO_5 para os valores de $x = 0,10$ e $0,20$, determinou que a fase ortorrômbica Y_2BaCuO_5 apresenta parâmetros de rede $a = 7,133 \text{ \AA}$, $b = 12,170 \text{ \AA}$ e $c = 5,655 \text{ \AA}$, bem como foi possível separar as reflexões adicionais à estas fases presentes nos difratogramas. Estas reflexões não indexadas nos espectros revelaram, para a amostra com $x = 0,20$, o pico de maior intensidade do difratograma, e a partir do estudo desta e outras reflexões, foi possível a determinação completa das fases pertencentes a estes compostos.

Para este objetivo, efetuamos difratometria para todas as amostras desta série, variando $7,5 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ em intervalos de $0,01$ e , para cada um destes intervalos, fizemos contagens de 5 segundos, para uma melhor estatística das reflexões. O intervalo de tempo para cada um destes difratogramas, incluindo a aquisição de dados e estatística das reflexões, foi da ordem de 8 horas. A Figura 12 mostra alguns destes resultados, no intervalo de $27 \leq 2\theta \leq 34^\circ$, para as amostras com $x = 0,0, 0,05, 0,10$ e $0,20$. Pode ser observado que as intensidades relativas das reflexões pertencentes a amostra $x = 0,0$ apresentam alta razão intensidade da reflexão/intensidade do "background" e picos relativamente estreitos, indicando a boa qualidade da amostra e também da estatística do experimento. A escolha inicial do

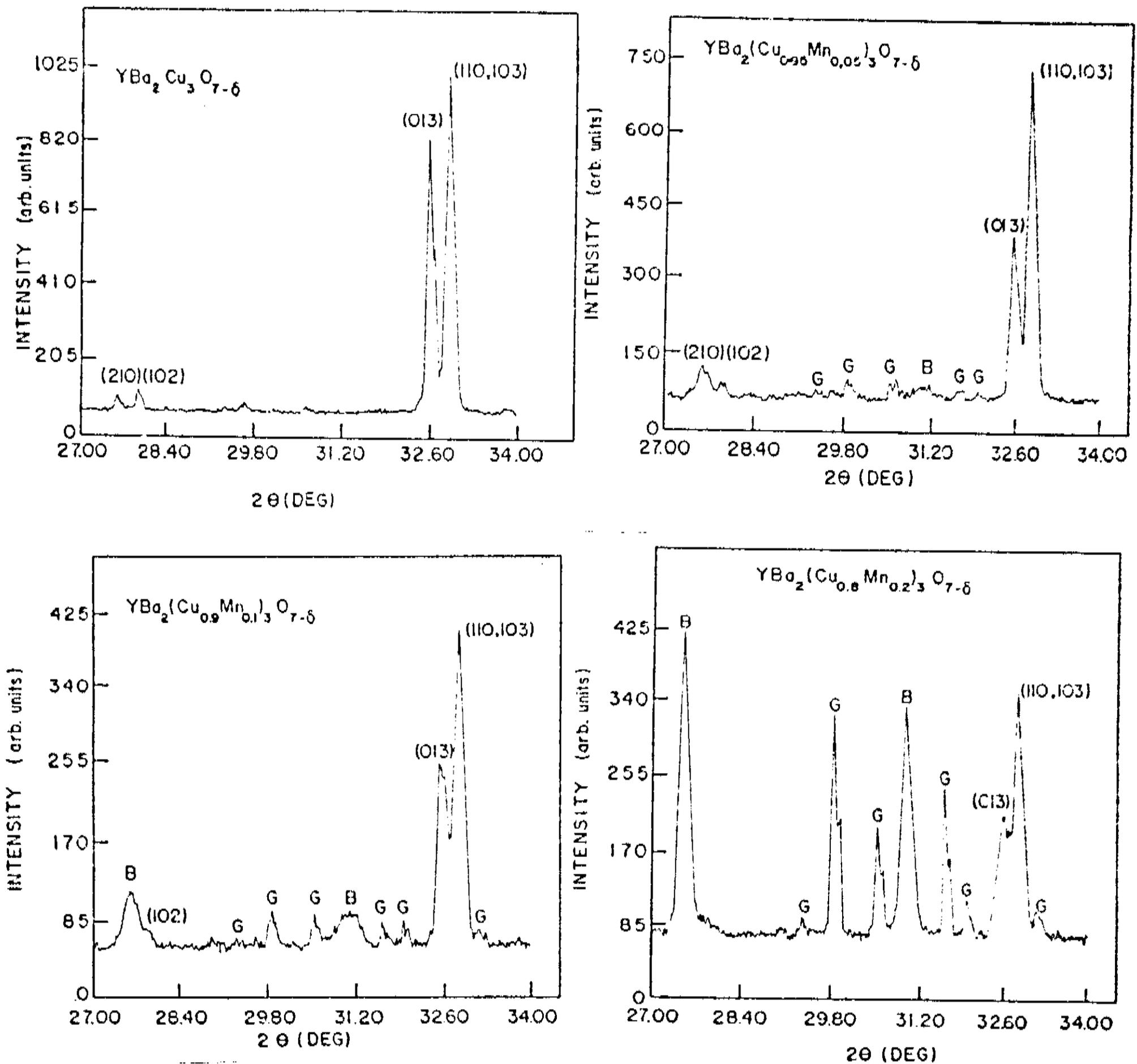


Figura 12 - Crescimento das fases adicionais na região de $27 \leq 2\theta \leq 34^\circ$ para as amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$. A letra G representa as reflexões pertencentes a fase Y_2BaCuO_5 , enquanto a letra B representa a fase $Ba_3Mn_2O_8$.

intervalo $27 \leq 2\theta \leq 34^\circ$ para o nosso estudo foi pertinente, pois ele apresenta as reflexões mais intensas das fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Y_2BaCuO_5 e da fase indeterminada. Neste intervalo foi possível obter informações precisas sobre a reflexão de maior intensidade na amostra de $x = 0,20$, pertencente à fase desconhecida, do crescimento das intensidades relativas das reflexões pertencentes a fase Y_2BaCuO_5 com o aumento do teor de Mn, bem como sobre o decréscimo das intensidades relativas das reflexões referentes ao composto 123. Ao separarmos as reflexões pertencentes às fases Y_2BaCuO_5 e 123 em todo o intervalo 2θ , trabalhamos com as reflexões que, em princípio, estariam associadas à fase adicional desconhecida. Uma primeira tentativa foi tentar a indexação destas reflexões a alguma fase rica em Mn, uma vez que os resultados obtidos na série de 950°C indicavam este caminho. Um composto que apresenta uma razoável semelhança com as reflexões citadas é rico em Ba e Mn e apresenta estequiometria $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$. Poucos dados, entretanto, podem ser encontrados na literatura sobre este material, sendo estes em número de dois e estão citados no capítulo VIIIC da referência 33.

A partir da estequiometria acima, sinterizamos o composto $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ na temperatura de 970°C , seguindo o mesmo procedimento efetuado para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$. O espectro de difração é mostrado na Figura 13, onde as reflexões foram indexadas segundo uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede $a = 5,699 \text{ \AA}$ e

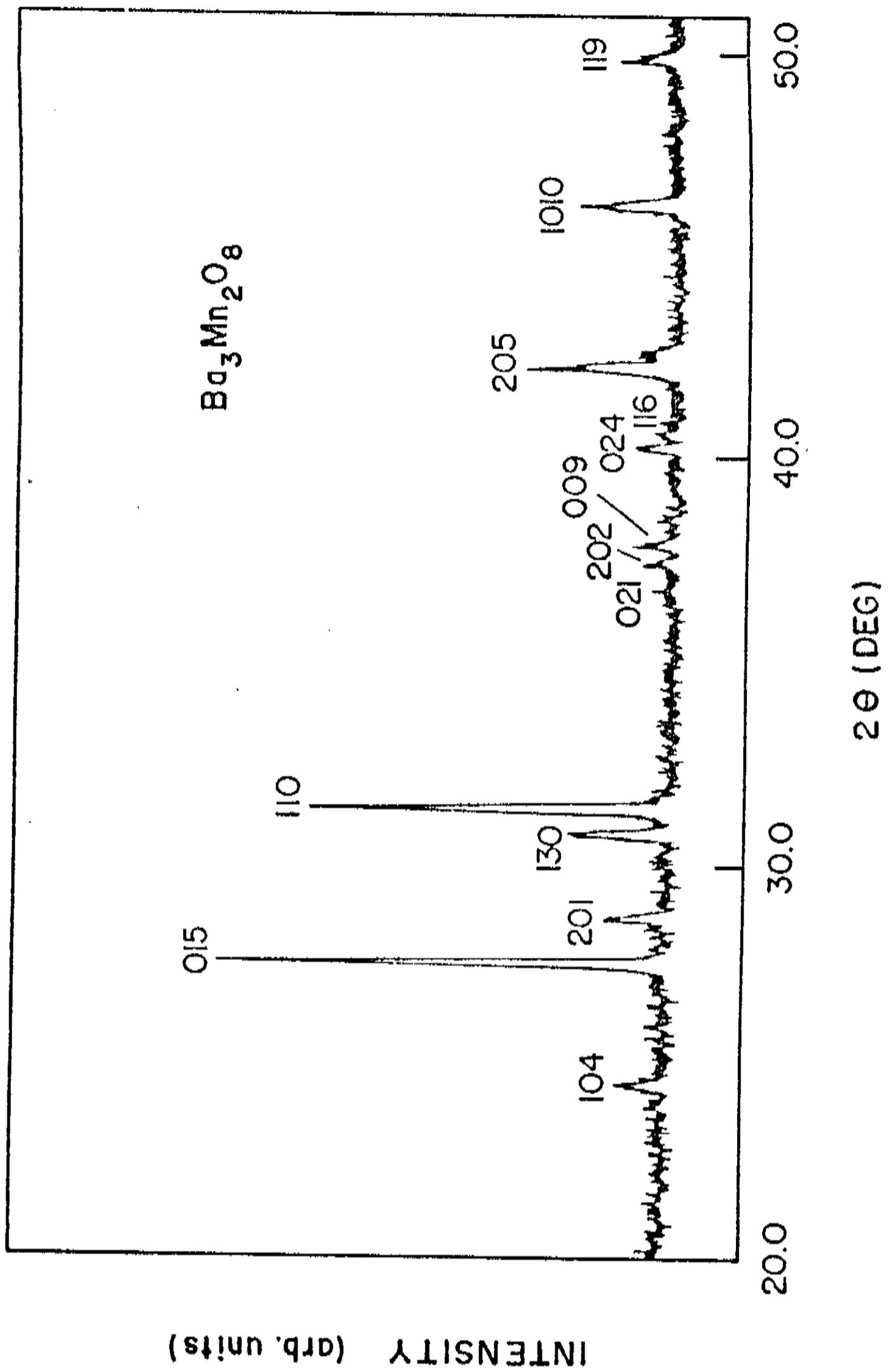


Figura 13 - Difratoograma do composto de estrutura hexagonal $Ba_3Mn_2O_8$.

$c = 21,443 \text{ \AA}$. Estas reflexões foram indexadas através dos índices de Miller para uma célula hexagonal, grupo espacial $D_{3d}^5 (R\bar{3}m)$, para o composto $Ba_3(MnO_4)_2$, com átomos nas posições:

Ba	(3a)	0, 0, 0	
Ba	(6c)	$\pm (0, 0, u)$; $u = 0,208$	
Mn	(6c)	$\pm (0, 0, u)$; $u = 0,412$	
O (1)	(6c)	$\pm (0, 0, u)$; $u = 0,335$	(3)
O (2)	(18h)	$\pm (u, -u, v)$, $\pm (u, 2u, v)$, $\pm (-2u, -u, v)$; $u = -0,158$	
			$v = 0,438.$

Este composto semicondutor também pode ser escrito com os parâmetros $a = 7,804 \text{ \AA}$ e $\alpha = 43^\circ 19'$ para uma estrutura romboédrica; é chamado Ortomanganato de Bário, sendo isomórfico com o Ortofosfato de Estrôncio, $Sr_3(PO_4)_2$, e com alguns Ortovanadatos, como o de Bário, $Ba_3(VO_4)_2$. Segundo os dados estruturais descritos acima, foi possível indexar as reflexões adicionais que também foram encontradas na série de 950°C como pertencentes ao composto $Ba_3(MnO_4)_2$, referendando assim as reflexões observadas nesta série e a fase rica em Ba e Mn.

A determinação e identificação da fase $Ba_3(MnO_4)_2$ associada a toda discussão da possível substituição do Mn na estrutura do composto 123 feita a partir dos

difratogramas obtidos para a série de 950°C, confirmou os indícios do baixo limite de solubilidade do Mn no referido composto, uma vez que, para concentrações de 5 at.% Mn, já é observada a presença da fase rica em Mn. Para estes níveis de concentração de Mn, a proporção de $Ba_3Mn_2O_8$ formada, assumindo limite de solubilidade zero, é da ordem de 3 mol.% de todo o material, ou seja, um valor muito próximo daquele referente ao limite de detecção de um aparelho de raios-X. Sendo assim, o limite de solubilidade do Mn no composto 123 é muito inferior ao que pensávamos anteriormente. Um outro dado importante foi a confirmação das análises quantitativas obtidas por microscopia eletrônica que indicavam regiões ricas em Ba e Mn, nas amostras. Estas medidas, efetuadas em amostras com baixa concentração de Mn (2,5 at. %), apresentam a confirmação de uma fase rica em Ba e Mn. De fato, as pequenas variações da razão metálica Ba/Mn encontradas nas medidas de microscopia eletrônica de varredura quantitativa podem estar associadas a possíveis ajustes na determinação desta razão, uma vez que o padrão de Bário utilizado reage fortemente com a atmosfera durante o intervalo de tempo do experimento.

Se as informações contidas na difratometria de raios-X forneceram a presença da fase semicondutora $Ba_3Mn_2O_8$, a caracterização mais completa desta série revelou alterações significativas em relação à série sinterizada à temperatura de 950°C. A primeira destas

alterações foi observada na dependência da temperatura crítica, determinada por resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, como função da concentração de Mn, como mostrado na Figura 14. Lá pode ser observado que a dependência de T_c com a concentração difere significativamente dos resultados obtidos para a série de 950°C, mostrados na Figura 3. Para a série de 950°C foi observado um decréscimo de T_c como função da concentração de Mn, de forma diferente da relação constante entre T_c e o teor de Mn descrito na Figura 14. A amostra não substituída apresenta T_c de 92,5 K e uma estreita largura de transição de 2 K, enquanto a temperatura crítica supercondutora, T_c , para as outras concentrações permanece constante ao redor de de 92,5 K. Sendo assim, não existe diferença alguma entre as amostras da série em relação às suas temperaturas críticas supercondutora.

Se a temperatura crítica supercondutora não apresentou alterações significativas entre as amostras da série, a resistividade no estado normal apresentou variações significativas em relação à série de 950°C. A resistividade como função da temperatura entre 4,2 e 300 K, para todas as amostras, é mostrada na Figura 15. Todas as amostras apresentam, no estado normal, comportamento linear como função da temperatura e a resistividade pode ser escrita como $\rho(T) = A_0 + B_0 T$. A Tabela 2 fornece os valores de A_0 , B_0 e $\rho(300 \text{ K})$ obtidos a partir da linearização dos dados obtidos experimentalmente. Lá pode

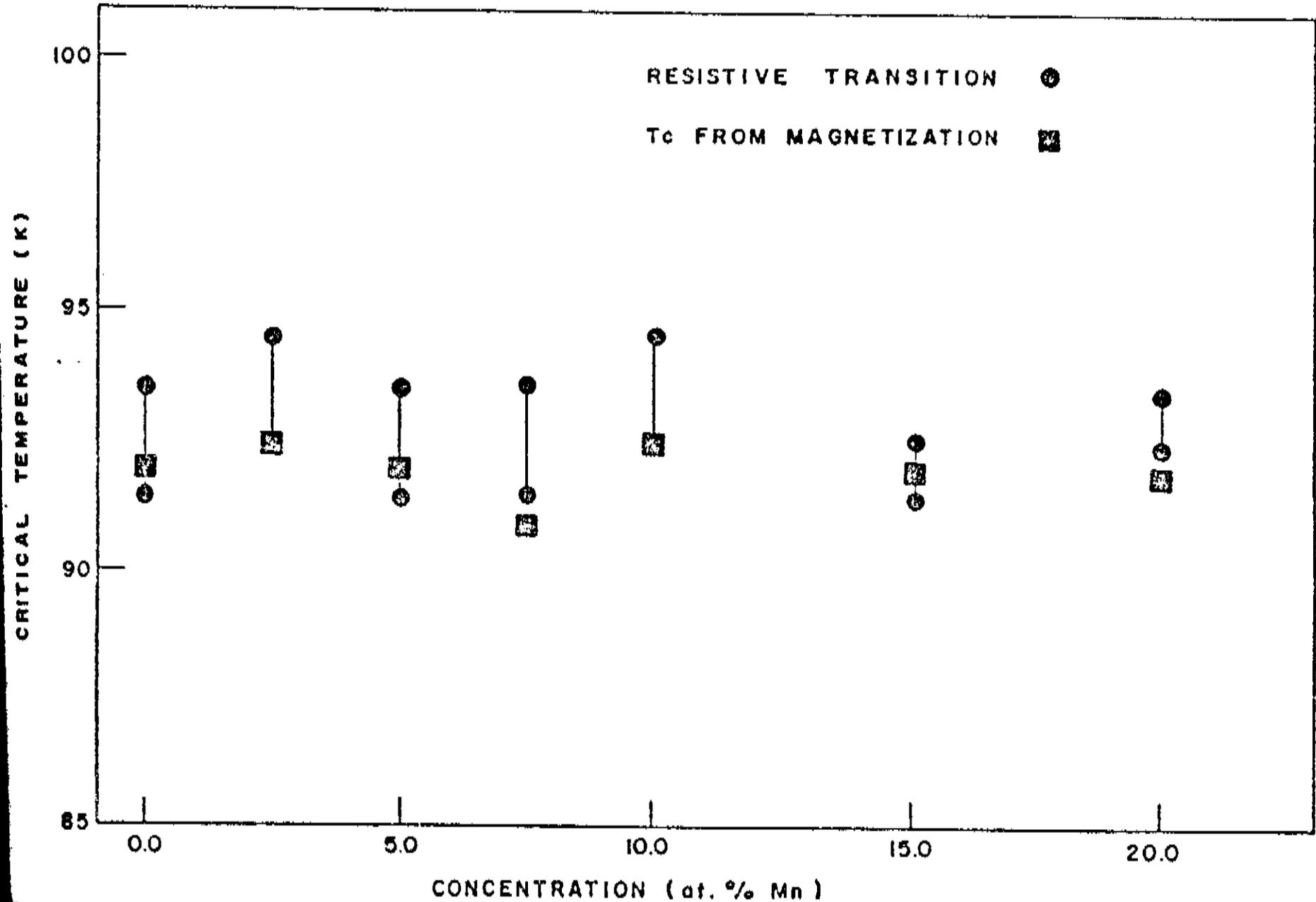


Figura 14 - Dependência da temperatura crítica supercondutora, determinada por resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, como função da concentração de Mn para as amostras estudadas.

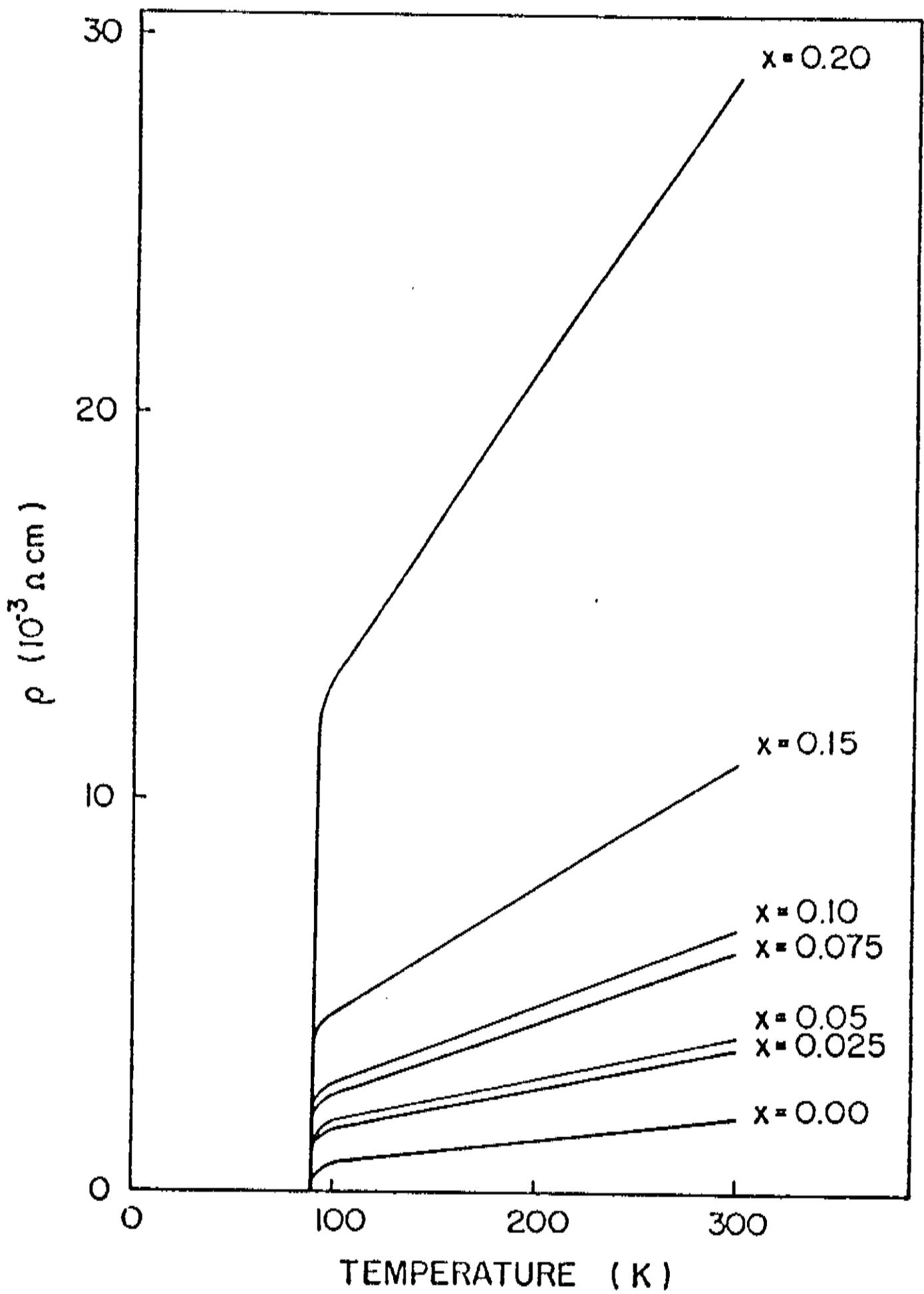
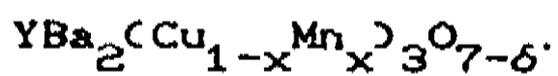


Figura 15 - Resistividade como função da temperatura, no intervalo de $4,2 \leq T \leq 300$ K, para as amostras de



ser observado que o termo A_0 , chamado de resistividade residual, cresce com a concentração de Mn de forma coerente com a observação da

X (at. % Mn)	A_0 -3 ($10^3 \Omega \text{ cm}$)	B_0 -6 ($10^6 \Omega \text{ cm/K}$)	$\rho(300 \text{ K})$ -3 ($10^3 \Omega \text{ cm}$)
0,0	0,166	5,908	1,938
0,025	0,540	10,885	3,805
0,05	0,621	11,913	4,195
0,075	0,704	18,243	6,177
0,10	0,954	19,451	6,789
0,15	1,579	31,334	10,979
0,20	5,503	78,857	29,160

Tabela 2 - Valores numéricos obtidos por regressão linear dos resultados experimentais de resistividade elétrica de compostos $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

precipitação de fases adicionais não condutoras como Y_2BaCuO_5 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, determinadas estruturalmente por difração de raios-X. Um outro dado interessante é a forte dependência de B_0 com a concentração de Mn. Pode ser observado na Tabela 2 que B_0 cresce consideravelmente com o aumento do teor de Mn, fato este não discutido na literatura de forma abrangente. Até o momento não temos

nada conclusivo sobre este particular comportamento, entretanto é importante salientar que existem evidências de que estas características estejam associadas ao espalhamento dos portadores por contornos de grãos, como discutido no capítulo 3. Naquela oportunidade descrevemos experimentos de espectroscopia Auger quantitativa e resistividade elétrica em amostras com pequenas alterações estequiométricas nas vizinhanças de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde a resistividade é descrita por uma relação $\rho(T) = A_0 + B_0 T$, sendo A_0 e B_0 fortemente dependentes da composição do contorno de grãos.

Por outro lado, a sinterização na fase líquida (970°C) influenciou diretamente o comportamento da resistividade como função da temperatura, como pode ser observado através de uma simples comparação com a série sinterizada à temperatura de 950°C . A mudança mais acentuada está relacionada com as amostras apresentando altas concentrações de Mn, ou seja, $x = 0,15$ e $0,20$. Na série de 950°C estas amostras apresentaram um mínimo na resistividade como função da temperatura, o qual foi atribuído como sendo uma consequência direta da alta porosidade das amostras e das fases adicionais semicondutoras precipitadas na matriz de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Entretanto, para esta série, não foi observado o mesmo grau de porosidade para as amostras de $x = 0,15$ e $0,20$, como mostrado no capítulo seguinte. Lá, pode ser observado que os grãos, mesmo sendo pequenos em

magnitude, apresentam um fator de empacotamento muito superior ao observado na amostra sinterizada à temperatura de 950°C. Sendo assim, a contribuição das fases adicionais e poros não foi suficientemente grande, em magnitude, para competir com o comportamento metálico da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em nenhuma faixa de temperatura. Uma outra característica importante é que a presença de líquido durante o processo de sinterização deve afetar a estequiometria dos contornos de grãos, podendo estes apresentarem uma forte dependência da resistividade com a estequiometria. De fato, a substituição do Cu por Mn altera substancialmente a temperatura ótima de sinterização dos compostos, devido a precipitação de fases adicionais. Entretanto, a temperatura ótima de sinterização parece ser um fator essencial para o estudo preciso das propriedades de transporte destes materiais.

Os resultados obtidos da susceptibilidade magnética no estado diamagnético como função da temperatura para todas as amostras é mostrado na Figura 16. A amostra não substituída apresentou transição supercondutora em 92 K e uma largura de transição estreita ao redor de 2 K. Este fato também foi observado para as amostras com $x \leq 0,075$, onde as larguras de transição supercondutora são relativamente pequenas em magnitude (nas vizinhanças de 4 K), diferente das amostras com $x \geq 0,10$ onde a largura de transição é um pouco maior (da ordem de 10 K). Entretanto, as amostras com $x \geq 0,10$ não apresentam

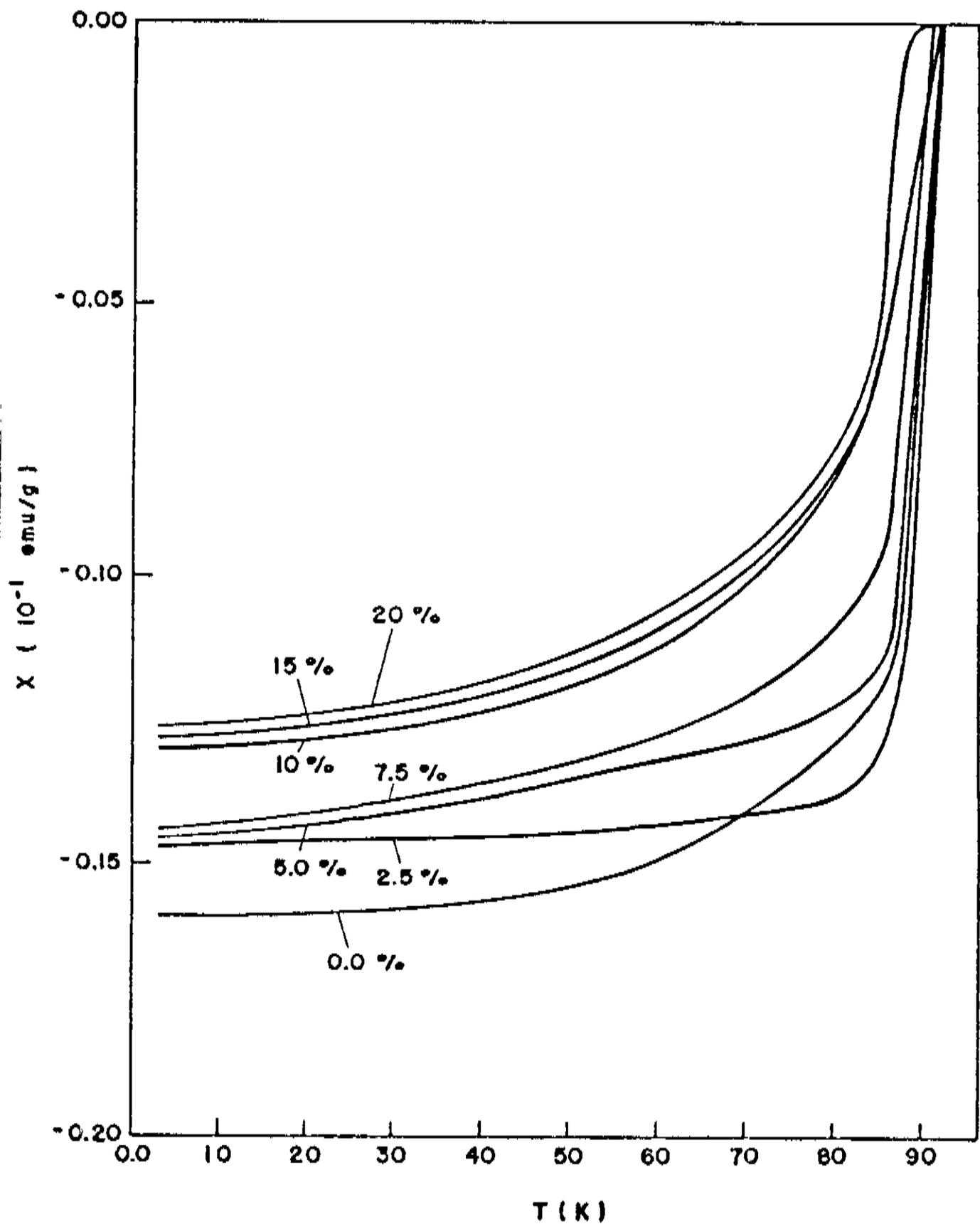


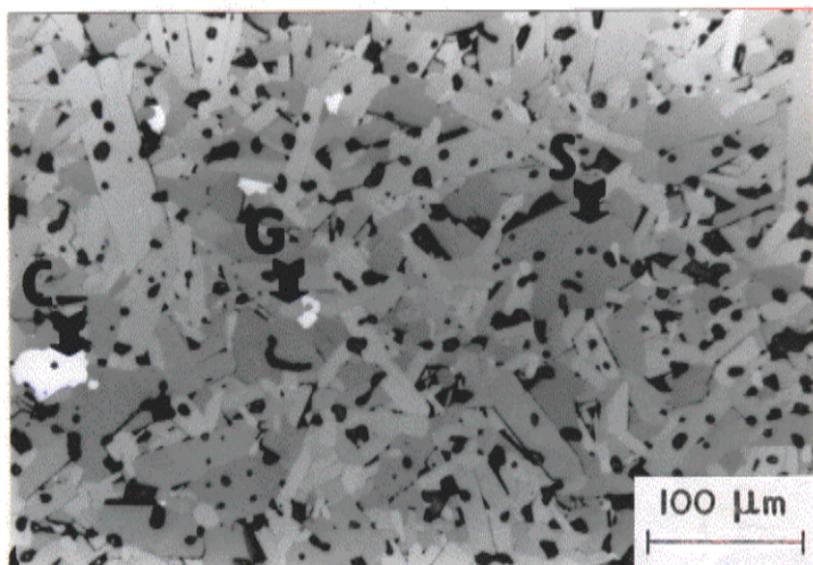
Figura 16 - Susceptibilidade magnética como função da temperatura para todas as amostras estudadas.

largura de transição tão grandes quanto aquelas observadas nas mesmas amostras sinterizadas à temperatura de 950°C. Atribuímos este comportamento à melhor sinterização destas e, conseqüentemente, maiores grãos e compactação.

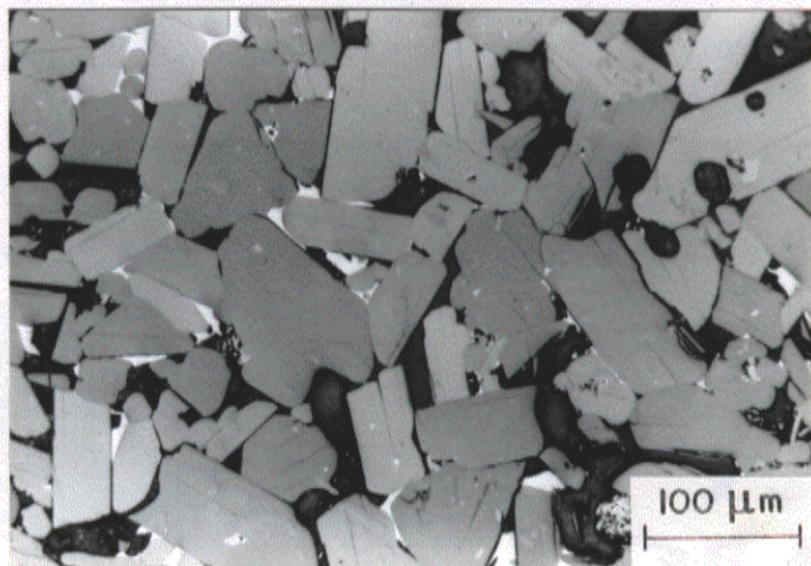
O aumento das fases adicionais com o aumento da concentração de Mn foi confirmado pelos resultados de susceptibilidade magnética. Pode ser observado na Figura 16 que a magnitude do sinal diamagnético decresce com o aumento da concentração de Mn, revelando a presença de fases adicionais não supercondutoras nas amostras. Por outro lado, a fração relativa supercondutora para esta série não reproduziu o mesmo comportamento mostrado na série de 950°C, onde foi observado um decréscimo linear da fração relativa supercondutora como função da concentração de Mn (ver Figura 9). Este fato é facilmente observado na Figura 16.

A sinterização na fase líquida associada à presença de Mn no sistema Y-Ba-Cu-O trouxe sua mais significativa contribuição na análise da microestrutura dos compostos sinterizados. A Figura 17 mostra as microestruturas das amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, $x = 0,0$ (a), 0,025 (b), 0,05 (c) e 0,075 (d). Pode ser observado que a amostra não substituída apresenta pequena concentração de fases adicionais, como indicado na Figura 17 (a). Estas fases, não detectadas por difração de raios-X, foram identificadas por microsonda eletrônica quantitativa

Figura 17 - Microestruturas das amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0$ (a), $0,025$ (b), $0,05$ (c) e $0,075$ (d). As fases são marcadas por: S para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, G para Y_2BaCuO_5 , C para CuO e B para $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$.

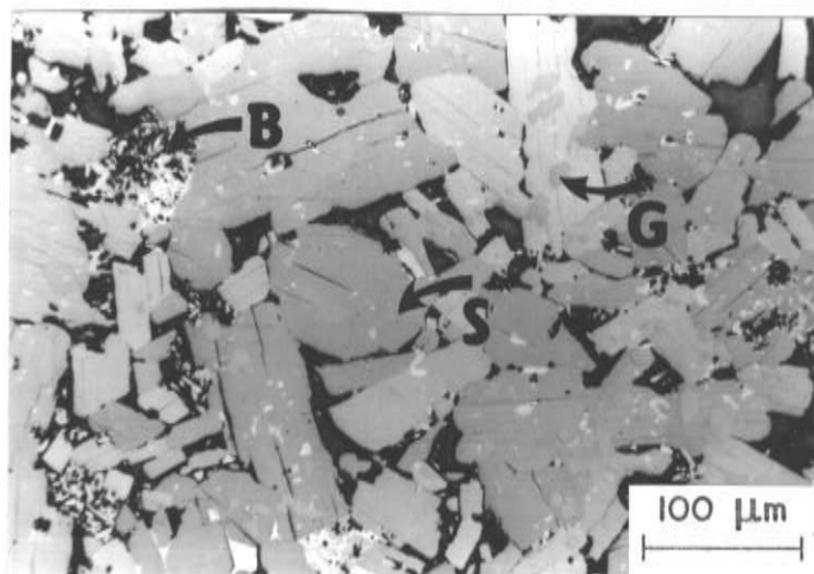


(a)

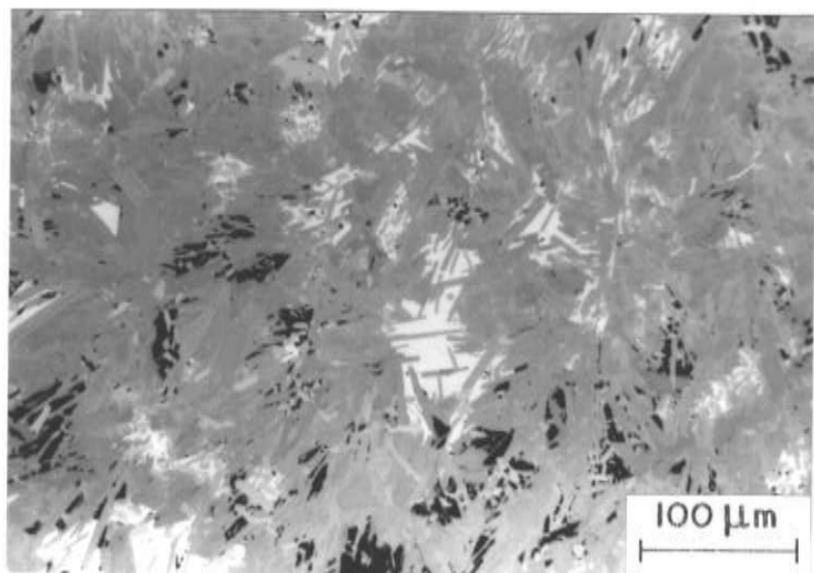


(b)

Figura 17 - Microestruturas das amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0$ (a), $0,025$ (b), $0,05$ (c) e $0,075$ (d). As fases são marcadas por: S para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, G para Y_2BaCuO_5 , C para CuO e B para $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$.

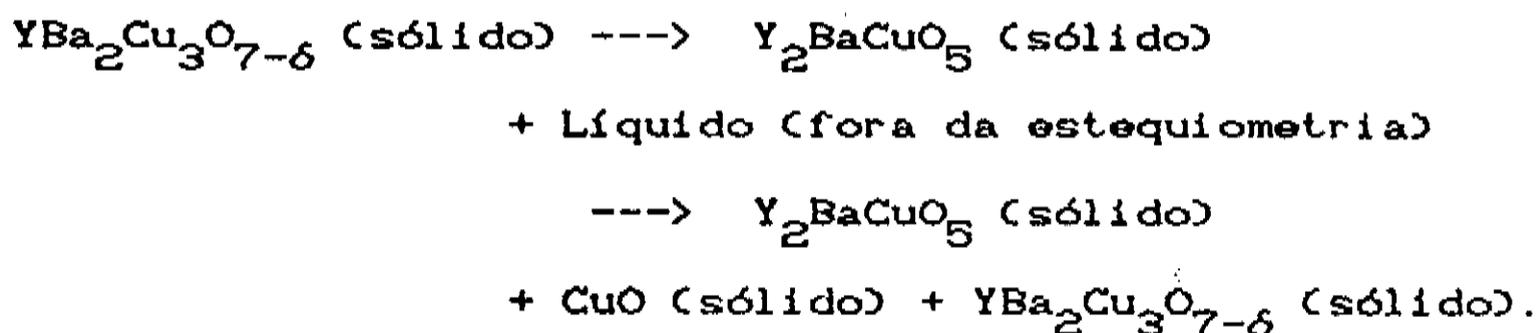


(c)



(d)

como sendo Y_2BaCuO_5 , a chamada fase verde, e CuO , de forma consistente com a sequência de reações observadas no processo de sinterização supersólidos:



A proporção relativa das fases acima é função da temperatura de sinterização e de diversos parâmetros do processo. As amostras substituídas apresentaram as fases adicionais Y_2BaCuO_5 e $Ba_3Mn_2O_8$, como mostrado na Figura 17 (c), confirmando os resultados obtidos por difração de raios-X.

Por outro lado, o resultado mais importante da sinterização supersólidos está associado à forma e tamanho dos grãos, bem como aos contatos entre estes. Para estimarmos o tamanho de grãos, utilizamos o método da interceptação de grãos, definido em termos de uma média de comprimentos interceptados em uma linha teste aleatória dividido pelo número de grãos interceptados, em uma secção transversal bidimensional do material. A amostra com $x = 0,0$ apresenta microestrutura consistindo de uma alta densidade, grãos relativamente grandes (20-30 μm) e em forma de placas. Estes grãos são bem maiores que aqueles revelados na microestrutura da amostra similar

sinterizada à temperatura de 950°C (Figura 6 (a)), evidenciando uma das características principais da sinterização na fase líquida que é a de promover o crescimento de grãos. O tamanho de grãos, entretanto, apresenta seu valor máximo para a amostra com $x = 0,025$, onde os grãos apresentam dimensão da ordem de 80 μm e decresce para o valor de $x = 0,05$, onde os grãos apresentam valor médio de 50 μm . A morfologia da microestrutura muda drasticamente para $x \geq 0,075$, onde o tamanho de grão se reduz bastante (5 μm), bem como mudam da forma de placas para a forma de agulhas.

O comportamento da microestrutura com a crescente concentração de Mn é uma consequência da combinação de diferentes parâmetros. O primeiro destes parâmetros é a temperatura de sinterização. Como estas amostras foram sinterizadas à temperatura de 970°C, temos a presença da fase líquida, a qual promove a densificação e o crescimento de grãos. Um segundo parâmetro é o baixo limite de solubilidade do Mn na estrutura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, causando, a níveis muito pequenos de substituição de Mn, a precipitação de fases adicionais. A presença de pequenas concentrações de Mn no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ associada à presença de fases adicionais pode alterar o crescimento de grãos. A influência de solutos e fases adicionais na cinética de crescimento de grãos de materiais cerâmicos é muito conhecida.³⁴⁻³⁷

A mudança no comportamento da microestrutura

observada para as amostras com $x \geq 0,075$ também deve estar associada com estes parâmetros. Uma alternativa para esta mudança de comportamento deve estar associada a grande presença de Mn no sistema, alterando a quantidade de líquido presente na temperatura de sinterização e favorecendo a precipitação de fases sólidas semicondutoras e, assim, alterando o hábito e a cinética de crescimento de grãos.

Sendo assim, é difícil especificar qual dos parâmetros contribui de forma predominante nesta grande variação de tamanho e forma dos grãos. Resultados recentes^{36,38} que reportam pequenas adições de ZrO_2 em Al_2O_3 , mostram que o tamanho dos grãos cresce até certas concentrações de ZrO_2 , entretanto este crescimento é fortemente dependente do tamanho das partículas iniciais de ZrO_2 . Outros resultados de adição de MgO em Zirconia estabilizada por Itria ($Y_2O_3-ZrO_2$),³⁵ revelam que impurezas contidas nos precursores como o CaO e SiO_2 determinam a formação de líquido e, conseqüentemente, influenciam de forma incisiva o crescimento de grãos. Sendo assim, atribuímos a mudança de microestrutura nesta série ao efeito combinado da presença de líquido, de fases adicionais e uma pequena adição de Mn no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. O crescimento exagerado dos grãos na amostra com $x = 0,025$ deve ser associado à melhor combinação destes parâmetros, que ocorrem simultaneamente.

A grande alteração microestrutural observada nestas

amostras, principalmente quando comparadas às sinterizadas à temperatura de 950°C, refletiu alterações significativas nas medidas de susceptibilidade magnética, como visto acima. Entretanto, nenhuma relação consistente entre susceptibilidade magnética e microestrutura pode ser retirada desta grande variação no tamanho de grãos observadas por nós.

Diversos grupos tem estudado de forma sistemática a dependência das propriedades de transporte, em particular da corrente crítica, como função da microestrutura nestes materiais.³⁹⁻⁴¹ De forma diferente, existe uma literatura muito pobre sobre a influência da microestrutura nas propriedades de transporte térmico destes materiais. Sendo assim, utilizamos a grande variação microestrutural encontrada nesta série para um estudo detalhado da influência da microestrutura na condutividade e difusividade térmica destas amostras. Vamos descrever os resultados experimentais e, na sequência, discutiremos estes resultados.

Os resultados da condutividade térmica, obtidos à temperatura ambiente, como função da concentração de Mn são mostrados na Figura 18. Para a amostra não substituída, o valor encontrado na condutividade térmica é muito próximo dos valores da literatura.^{42,43} A condutividade térmica como função da concentração de Mn apresenta dois regimes diferentes. O primeiro corresponde a um decréscimo abrupto na condutividade para

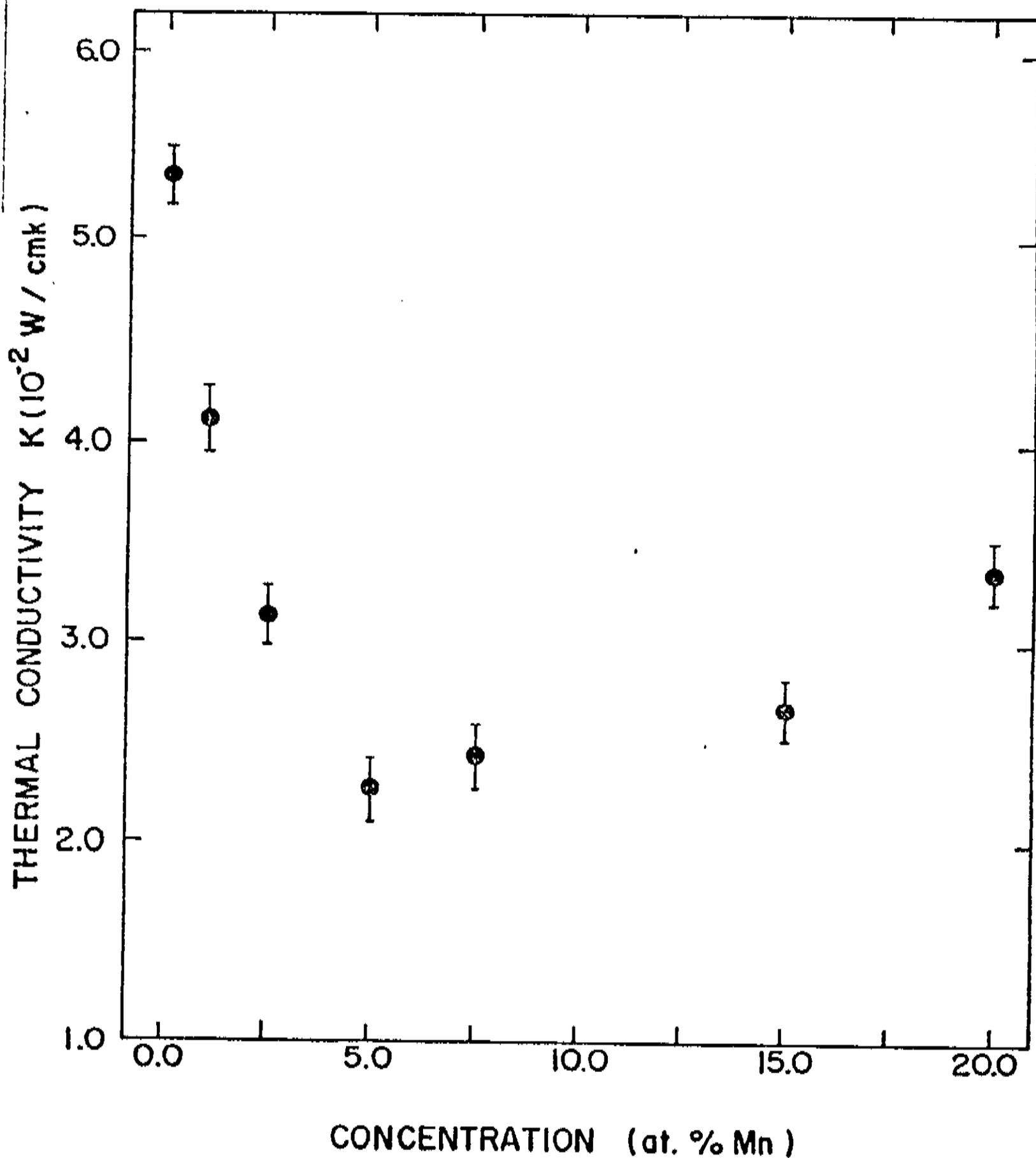


Figura 18 - Condutividade térmica, obtida à temperatura de 300 K, como função da concentração de Mn em $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

concentrações no intervalo $0 \leq x \leq 0,05$, seguido de um aumento aproximadamente linear para as maiores concentrações.

Em geral, a condutividade térmica, K , é descrita como a soma de duas contribuições diferentes: $K = K_{ph} + K_c$, onde K_{ph} é a contribuição associada ao calor transportado pela rede e K_c , que é o termo da contribuição dos portadores de carga. Baseado na lei de Wiedemann-Franz, e com o auxílio dos dados de resistividade elétrica à temperatura ambiente mostrados na Tabela 2, foi possível estimar a contribuição dos portadores, K_c , para a condutividade térmica total. Estes resultados são mostrados na Tabela 3.

X (at. % Mn)	ρ_m (g/cm ³)	K ⁻² (10 W/cm K)	K_c ⁻² (10 W/cm K)
0,00	5,09	5,35	0,379
0,025	5,18	3,17	0,193
0,05	5,51	2,25	0,175
0,075	5,66	2,40	0,119
0,10	5,47		
0,15	5,04	2,66	0,067
0,20	5,03	3,39	0,025

Tabela 3 - Dados de densidade, condutividade térmica à temperatura ambiente, K , e estimativa da contribuição dos portadores, K_c , para a condutividade térmica total.

Pode ser observado que a contribuição dos portadores de carga para a condutividade térmica total é menor que 10 % para a amostra não substituída, confirmando vários dados encontrados na literatura que descrevem a condutividade térmica como sendo basicamente controlada pelas vibrações térmicas da rede (fônons).⁴⁴⁻⁴⁷ Pode ser também observado que a contribuição devido aos portadores de carga decresce consideravelmente com a crescente concentração de Mn, sugerindo que a precipitação de fases adicionais, Y_2BaCuO_5 e $Ba_3Mn_2O_8$, não contribuem de forma significativa para o termo K_c .

A Figura 19 mostra a dependência da difusividade térmica, α , obtida à temperatura ambiente, como função da concentração para as amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$. Pode ser observado que a difusividade térmica decresce de forma suave e monotonicamente para concentrações até 15 at.% Mn, onde seu valor mínimo é observado. A amostra com $x = 0,20$ apresenta um valor ligeiramente maior da difusividade térmica quando comparado com a amostra com $\bar{x} = 0,15$.

Combinando os dados de condutividade e difusividade térmica, e da densidade, ρ_m , como descrito na Tabela 3, podemos obter uma estimativa do valor do calor específico, c , à temperatura ambiente para a amostra com $x = 0,0$. Através da relação

$$\alpha = K/\rho_m c \quad (4)$$

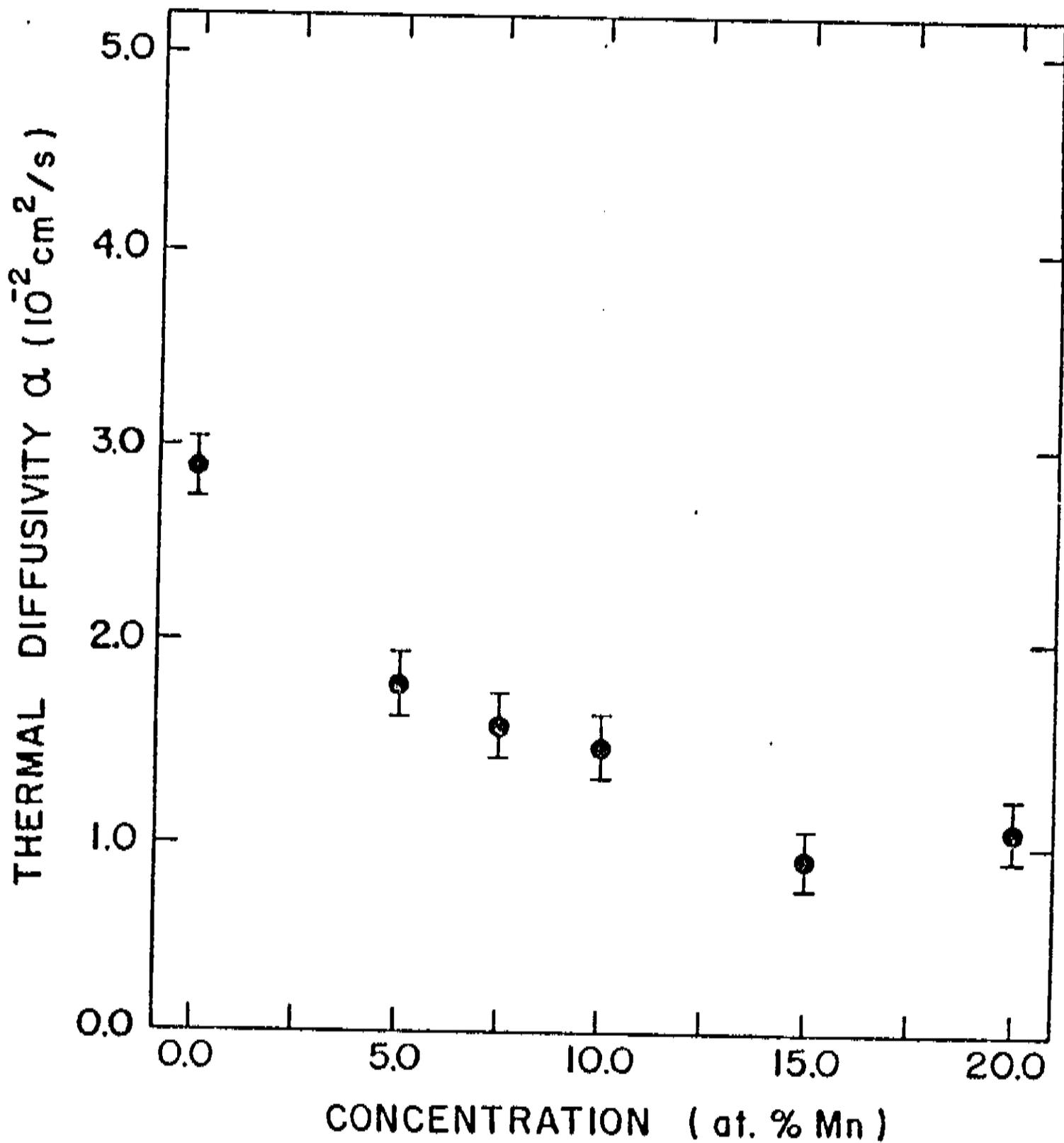


Figura 19 - Difusividade térmica à temperatura ambiente como função da concentração de Mn em compostos de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

obtemos $c = 240 \text{ J/mol K}$, o qual é comparável aos valores descritos na literatura⁴⁸⁻⁵⁰ dentro de 15 % de discrepância. Consideramos este valor como um teste razoável para os nossos resultados descritos acima.

Uma outra alternativa para o uso destes dados é a obtenção do livre caminho médio dos fônons à temperatura ambiente, uma vez que estes são os portadores majoritários de calor nestes materiais. Isto é obtido através da relação cinética de Debye

$$K = c_v v l/3 \quad (5)$$

onde c_v é o calor específico por volume, v é a velocidade do som no material e l é o livre caminho médio do fônons. Combinando as equações (4) e (5), obtemos

$$l = 3 \rho_m \alpha / v . \quad (6)$$

Utilizando o valor de v dado na literatura⁴⁸, temos $l \sim 5 \mu\text{m}$. Consideramos este valor como sendo muito alto para esta temperatura, indicando que o mecanismo de espalhamento dos fônons deve estar associado com grandes defeitos estruturais como contornos de fases, contornos de grãos e porosidade. Este valor para o livre caminho médio dos fônons é associado à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e é importante salientar que ele deve ser o mesmo para esta fase em todas as amostras da série, uma vez que estas

foram sujeitas às mesmas condições durante o processo de preparação.

Como visto acima, a condutividade térmica é essencialmente a medida do livre caminho médio dos fónons, como confirmado pela lei de Wiedemann-Franz à temperatura ambiente. Nossos experimentos mostram que para os níveis mais baixos da substituição de Mn, $0,0 \leq x \leq 0,05$, a condutividade térmica decresce de forma brusca do valor da amostra não substituída até um valor mínimo para a amostra com $x = 0,05$. Acima deste valor a condutividade cresce suavemente para concentrações maiores. O decréscimo inicial na condutividade também é observado na difusividade térmica. Entretanto, pode ser observado que as amostras com concentrações $0,0 < x \leq 0,05$ apresentam um aumento no tamanho de grãos, quando comparadas à amostra não substituída. Este aumento deveria implicar em um livre caminho médio dos fónons constante ou maior em magnitude, uma vez que o número de espalhamentos dos fónons por defeitos deve decrescer com o aumento do tamanho do grão. Sendo assim, as amostras com grãos maiores deveriam apresentar maiores difusividade e condutividade térmica. Entretanto, os resultados revelam o contrário. A explicação para esta observação contraditória está no processo de preparação das amostras e, conseqüentemente, nas suas microestruturas. As amostras foram preparadas na temperatura de 970°C , com a sinterização assistida por

fase líquida. Como mostrado na Figura 17, a fase líquida promove o crescimento dos grãos e, simultaneamente, circunda a grande maioria dos grãos supercondutores, criando um grande quantidade de interfaces do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -"líquido" nos contornos de grãos. Existe também a presença de fases adicionais nas amostras, porém a estes níveis de substituição, esta quantidade não é ainda significativa. Sendo assim, as amostras com grãos maiores apresentam menores níveis de espalhamentos dentro do grão, quando comparadas com a amostra com $x = 0,0$. Por outro lado, os grãos maiores apresentam uma grande quantidade de interfaces nos contornos de grãos, atuando como fontes efetivas de espalhamento. Isto explica porque é observado um decréscimo na condutividade e difusividade térmica com o aumento do tamanho do grão nestas amostras. A observação cuidadosa das micrografias da Figura 17 fornece também a explicação da pequena razão de crescimento da condutividade térmica para as amostras com $x > 0,05$. Pode ser observado que existe uma razoável mudança da morfologia dos grãos das amostras. Para $x = 0,075$, estes mudam da forma de grandes placas para a forma de agulhas, aparentemente com uma quantidade relativamente menor de líquido durante o processo de sinterização. Este fato decresce a quantidade de interfaces $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -"líquido", aumentando o número de interfaces do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Sendo assim, é esperado um aumento da condutividade térmica, como

mostra o experimento. Este aumento, entretanto, não deve ser muito grande em magnitude, pois outros fatores que impedem este crescimento estão atuando simultaneamente nos sistemas. Com o aumento de x , existe o acréscimo de fases adicionais com propriedades semicondutoras como o CuO , Y_2BaCuO_5 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, as quais aumentam consideravelmente o número de fases nos contornos de grãos. Um outro empecilho é um aumento no número de poros para as amostras com altos valores de x , e isto também atua no sentido de decrescer a condutividade térmica.

Para valores de $x > 0,05$ o comportamento da difusividade térmica é muito diferente daquele observado na condutividade térmica. A Figura 19 mostra que a difusividade decresce de forma suave até concentrações de 15 at.% Mn. Este comportamento pode ser explicado através da combinação das três variáveis que definem a difusividade térmica, como descrito na equação (4). Para $x > 0,05$, é observado um aumento das fases adicionais, e em particular, da fase Y_2BaCuO_5 , cuja contribuição para a magnitude do calor específico é a maior de todas as fases presentes nas amostras.⁵¹ Este aumento do calor específico é observado quando calculamos a razão $K/\rho_m \alpha$, a qual representa o calor específico, como função da concentração de Mn utilizando os resultados experimentais. Os valores obtidos são mostrados na Figura 20. Lá, pode ser observado que esta razão mostra um decréscimo inicial, basicamente induzido pela anomalia na

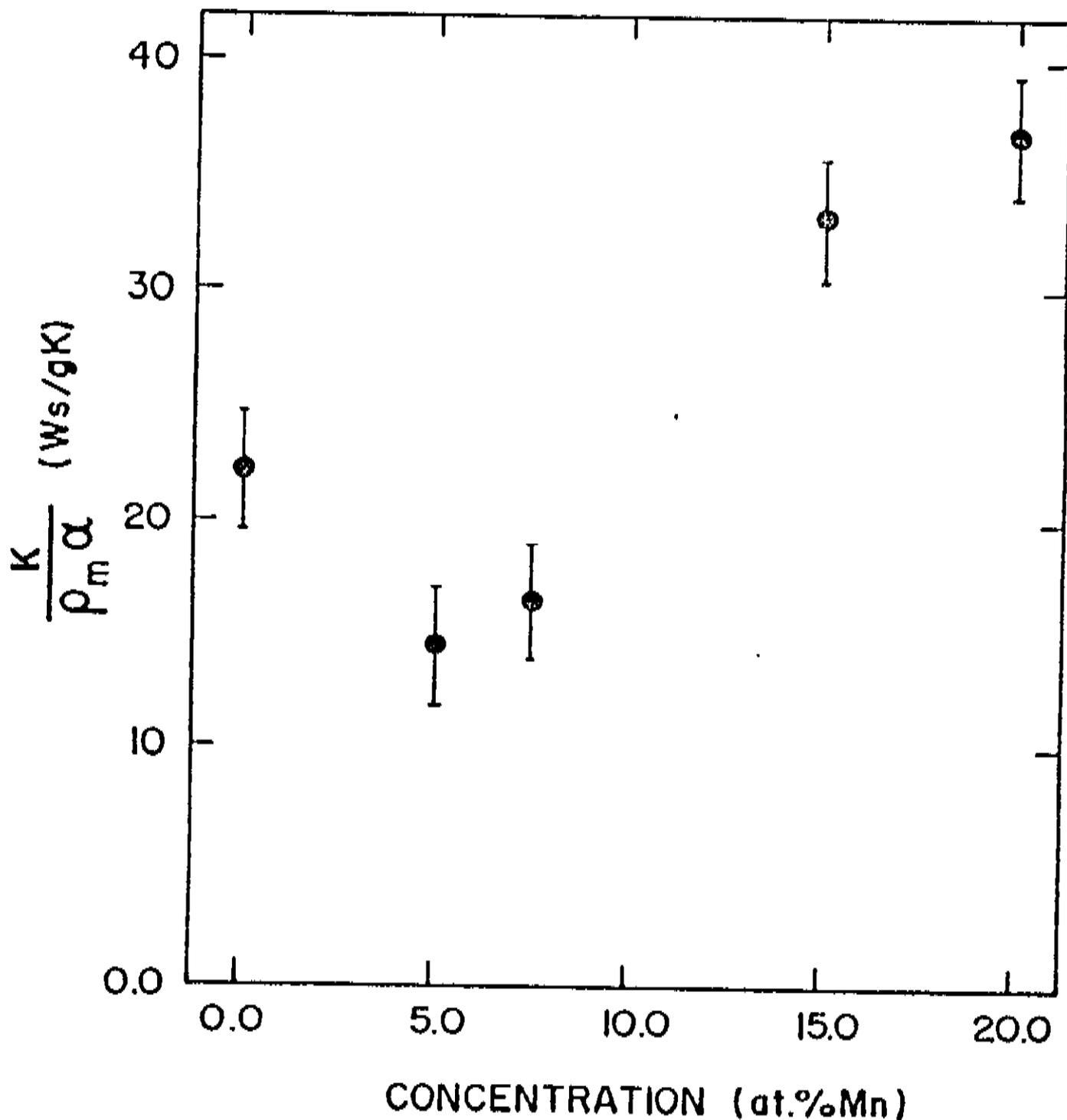


Figura 20 - Dependência da razão $K/\rho_m \alpha$ (= c) à temperatura ambiente com a concentração de Mn para amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$.

condutividade térmica, seguido por um aumento que está associado à crescente concentração de fases adicionais. Como a densidade é praticamente constante para $x > 0,075$, como mostrado na Tabela 3, e K varia de forma suave, o rápido crescimento do calor específico pode estar associado ao comportamento observado na difusividade térmica.

Com estes resultados mostramos que o tamanho, bem como a forma de grãos tanto como a microestrutura resultante de um particular processo cerâmico apresenta-se como um fator importante nas propriedades térmicas destes materiais.

A determinação de todas as fases presentes na substituição de Cu por Mn em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foi um passo importante no estudo deste sistema. Entretanto, as variações microestruturais observadas nesta série nos induziu ao estudo da sinterização destes compostos em temperaturas mais altas. A seguir, discutiremos as amostras sinterizadas à temperatura de 1020°C .

Analogamente à série de 970°C, descrita na secção anterior, sinterizamos amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15$ e $0,20$, na temperatura de 1020°C. Também para esta temperatura, o processo de sinterização ocorre através da coexistência de uma fase líquida com fases sólidas. Entretanto, as quantidades destas fases envolvidas na sinterização são diferente daquelas encontradas no procedimento efetuado à 970°C. É natural que a presença de líquido seja maior, em quantidade, na temperatura de 1020°C que na temperatura de 970°C, obedecendo assim à regra da alavanca previamente comentada no capítulo 2.

Esta quantidade maior de líquido no sistema, durante o intervalo de tempo de sinterização, gerou modificações nas diversas propriedades destas amostras, quando comparadas com as propriedades das amostras sinterizadas a temperaturas mais baixas. A seguir, discutiremos estas modificações, iniciando pelos espectros de raios-X.

A Figura 21 mostra os difratogramas das amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075$ e $0,10$. Pode ser observado que a amostra não substituída apresenta estrutura ortorrômbica pertencente ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, com parâmetros de rede $a = 3,823 \text{ \AA}$, $b = 3,884 \text{ \AA}$ e $c = 11,682 \text{ \AA}$. Estes parâmetros não apresentam

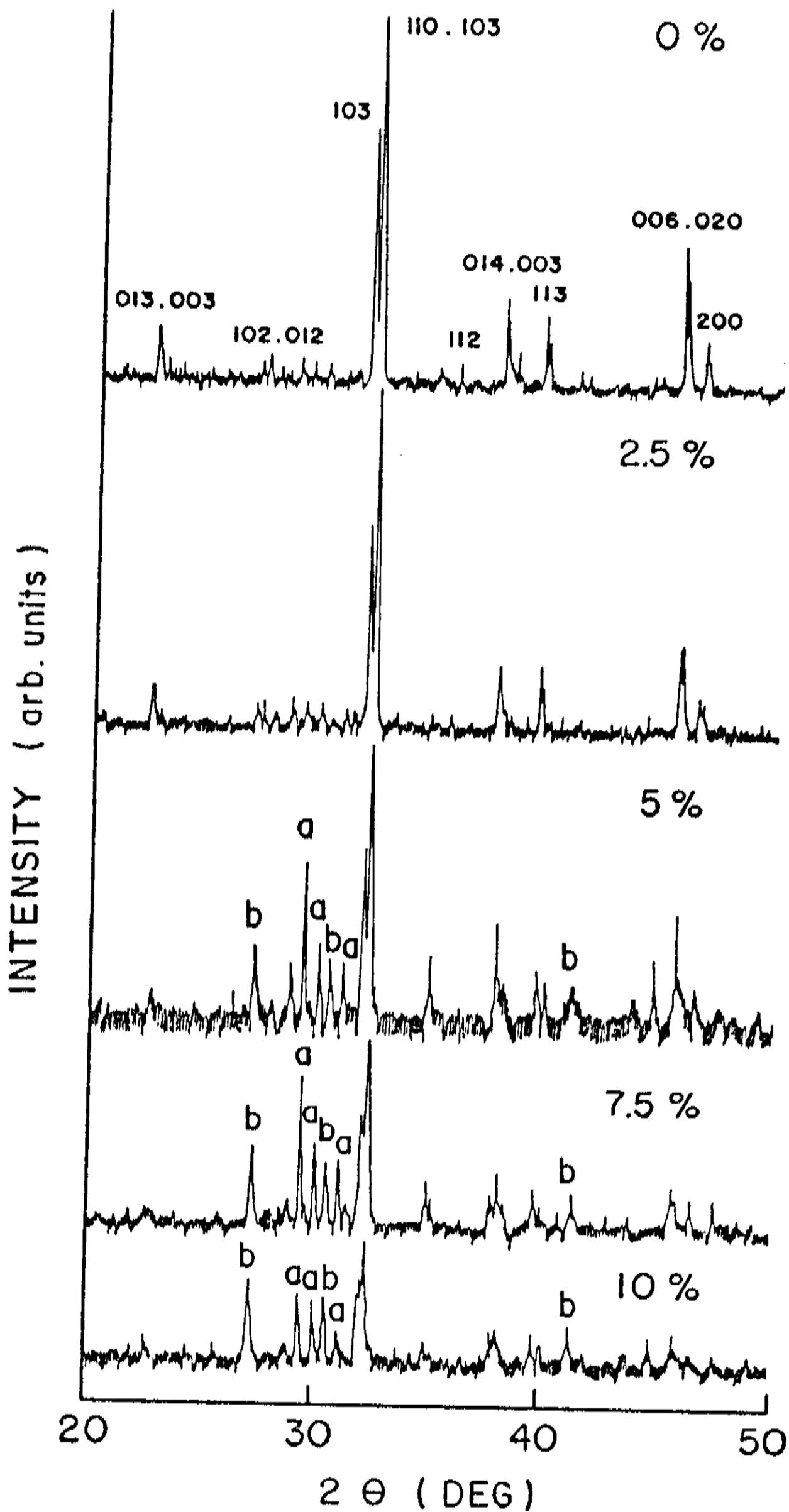


Figura 21 - Difratoogramas para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075$ e $0,10$. As letras a e b indicam as reflexões mais intensas das fases Y_2BaCuO_5 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, respectivamente.

alterações significativas quando comparados aos das séries de 950 e 970°C. Por outro lado, o difratograma da amostra com $x = 0,0$ demonstra traços das reflexões de maior intensidades das fases Y_2BaCuO_5 e CuO , que ocorrem na região de $27 \leq 2\theta \leq 31^\circ$ para o Y_2BaCuO_5 e $36 \leq 2\theta \leq 39^\circ$ para o CuO , de forma diferente dos resultados obtidos para as amostras sinterizadas às temperaturas de 950 e 970°C. Este dado sugere que a presença da maior quantidade de líquido favorece a precipitação destas fases. De acordo com o diagrama de fase ternário $YO_{1,5}-BaO-CuO$, à temperatura de 950°C, apresentado na Figura 3 do capítulo 2, a mistura estequiométrica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sinterizada à temperatura de 1020°C pertence ao triângulo de três fases 123- CuO - Y_2BaCuO_5 .

O espectro da amostra com $x = 0,025$, de forma diferente dos espectros daquelas sinterizadas às temperaturas de 950 e 970°C, também apresenta traços das reflexões mais intensas de outros compostos, sendo estes a fase verde, Y_2BaCuO_5 , e o composto hexagonal rico em Ba e Mn, $Ba_2Mn_3O_8$, no intervalo $27 \leq 2\theta \leq 32^\circ$. De forma análoga, a amostra com $x = 0,05$ mostra as reflexões pertencentes à estes dois compostos, apresentando intensidades relativa superiores em magnitude quando comparadas aos difratogramas das amostras sinterizadas às temperaturas de 950 e 970°C. Este fato demonstra que a presença de maior quantidade de líquido também favorece a formação e conseqüente precipitação destas fases, atuando

basicamente como catalizador das reações de formação destes compostos. Para as amostras com maiores concentrações de Mn também é mostrado a presença das fases Y_2BaCuO_5 e $Ba_3Mn_2O_8$, bem como que estas aumentam de quantidade com a crescente concentração de Mn. Os difratogramas para as amostras com $x = 0,15$ e $0,20$ confirmam este fato, entretanto seus espectros não são mostrados aqui.

Uma outra informação importante é que, como observado para as séries de 950 e $970^\circ C$, todas as amostras preservaram a estrutura ortorrômbica do composto 123 sem alterações significativas em relação aos seus parâmetros de rede, quando comparadas umas com as outras. Este resultado implica no fato de que o limite de solubilidade do Mn no composto 123 não deve sofrer alterações apreciáveis para estas três temperaturas estudadas.

A preservação da estrutura ortorrômbica do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para todas as amostras da série foi confirmada pela determinação da temperatura crítica supercondutora por resistividade elétrica e susceptibilidade magnética. A Figura 22 mostra os resultados de T_c como função da concentração de Mn para todas as amostras da série. Lá pode ser observado que a amostra não substituída apresenta temperatura crítica supercondutora de 92 K e largura de transição de 2 K. Todas as outras amostras da série preservam este

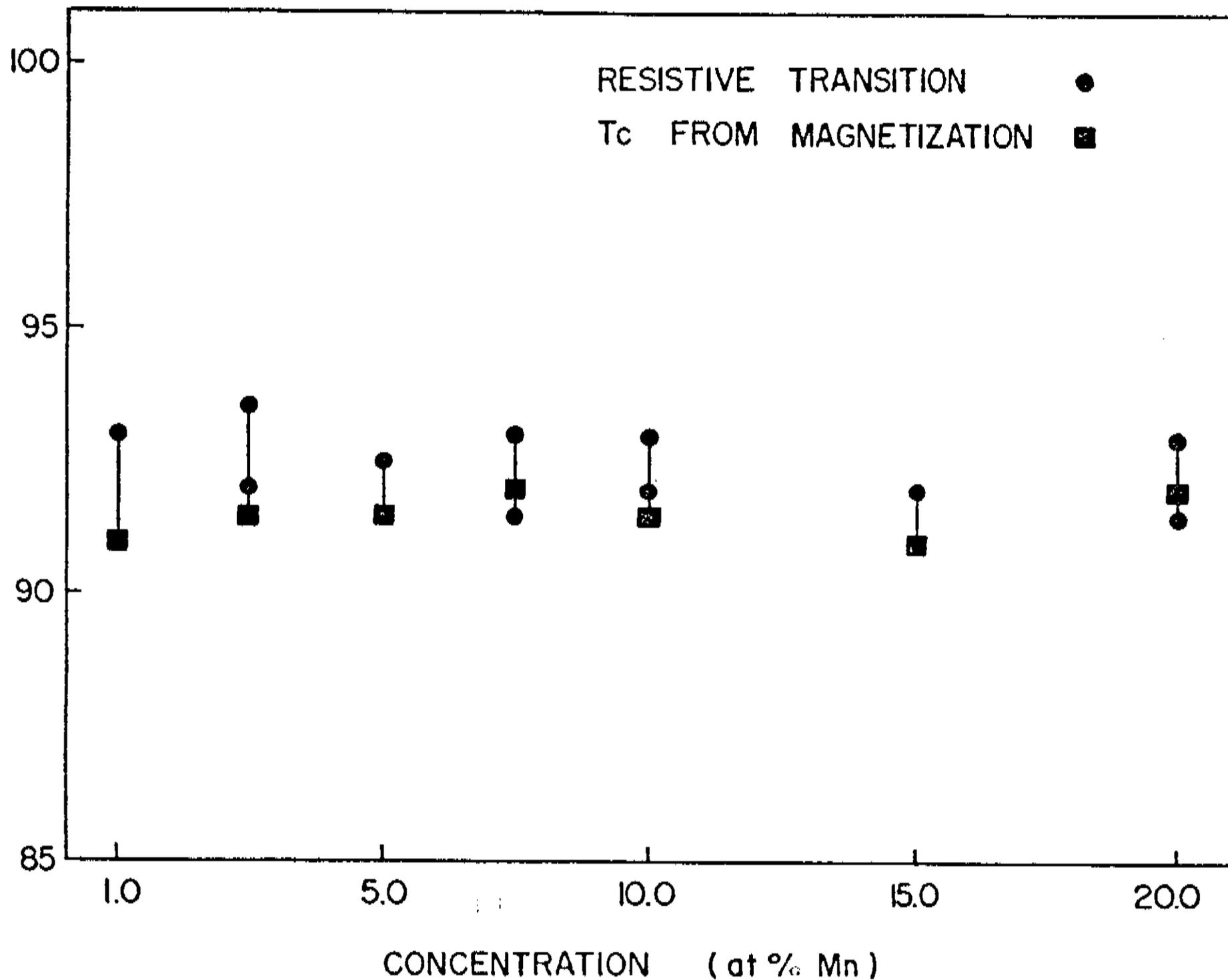


Figura 22 - Dependência da temperatura crítica supercondutora, obtida por resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, como função da concentração de Mn em $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

comportamento, demonstrando T_c ao redor de 92 K e larguras de transição nunca superiores a 2,5 K. Estes resultados são análogos aos descritos para as amostras sinterizadas à temperatura de 970°C, confirmando a informação de que a substituição do Cu por Mn no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, e consequente precipitação das fases Y_2BaCuO_5 e $Ba_3Mn_2O_8$, altera sua temperatura ótima de sinterização, sendo esta dependente da concentração de Mn.

A resistividade elétrica como função da temperatura no intervalo $4,2 \leq T \leq 300$ K, para todas as amostras da série é mostrada na Figura 23. Pode ser observado que a resistividade de todas as amostras pode ser escrita por $\rho(T) = A_0 + B_0 T$, como observado na série de 970°C. Uma outra propriedade análoga à série descrita anteriormente é que tanto A_0 como B_0 aumentam em magnitude com o crescente teor de Mn. Para uma melhor observação deste comportamento, a Tabela 4 mostra os valores A_0 , B_0 e T_c para todas as amostras da série. Os valores de A_0 e B_0 foram determinados através da linearização dos dados de resistividade como função da temperatura. Este comportamento confirma os dados obtidos por difração de raios-X, onde foi observado a precipitação das fases Y_2BaCuO_5 e $Ba_3Mn_2O_8$ com a crescente concentração de Mn. Estas fases, como descrito anteriormente, são semicondutoras e, portanto, devem contribuir de forma positiva para o termo A_0 . Sendo assim, os resultados

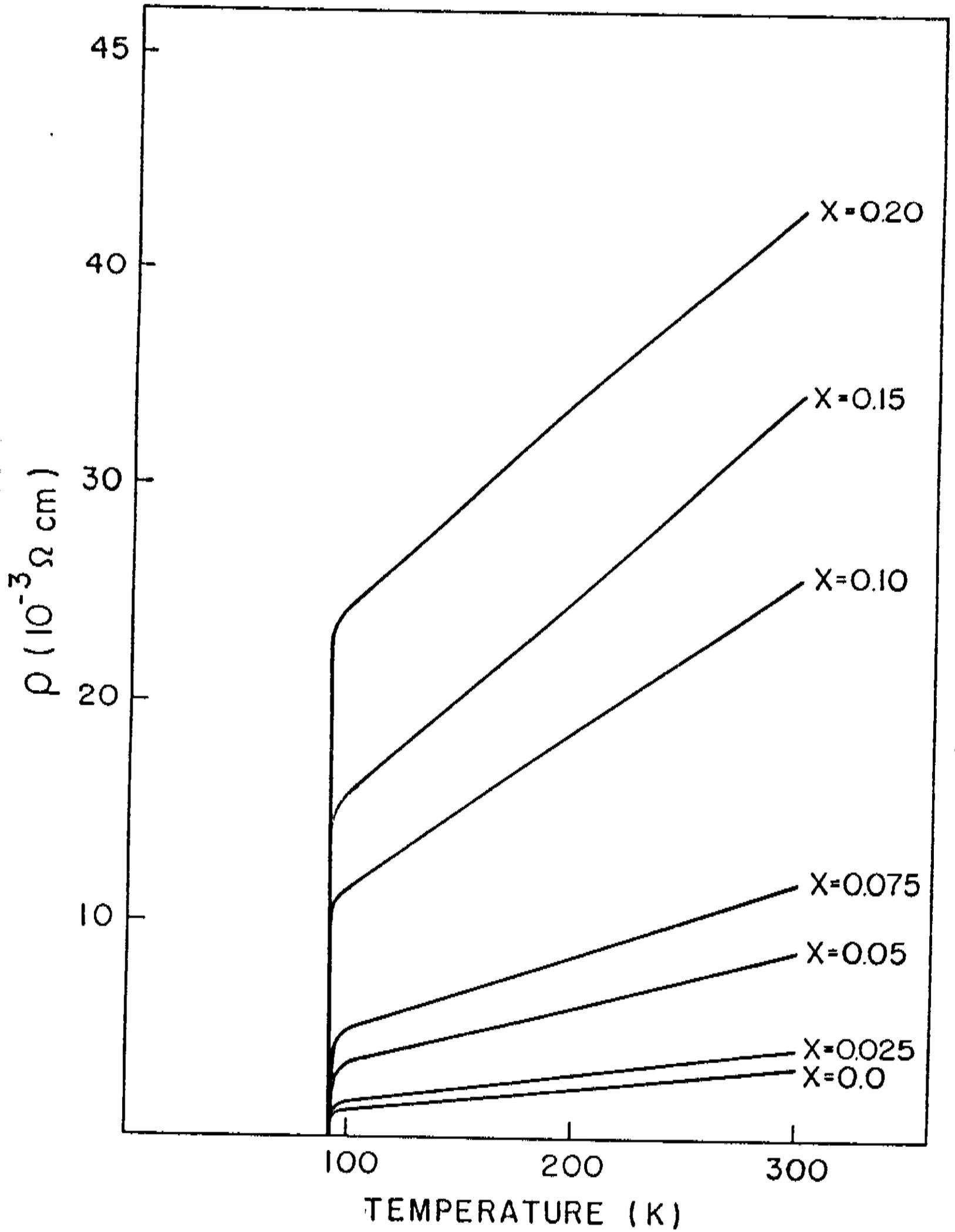


Figura 23 - Resistividade como função da temperatura, $4,2 \leq T \leq 300$ K, para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizadas à temperatura de 1020°C .

X (Cat. % Mn)	T _c (K)	A ₀ ⁻³ (10 Ω cm)	B ₀ ⁻⁶ (10 Ω cm/K)
------------------	-----------------------	---	---

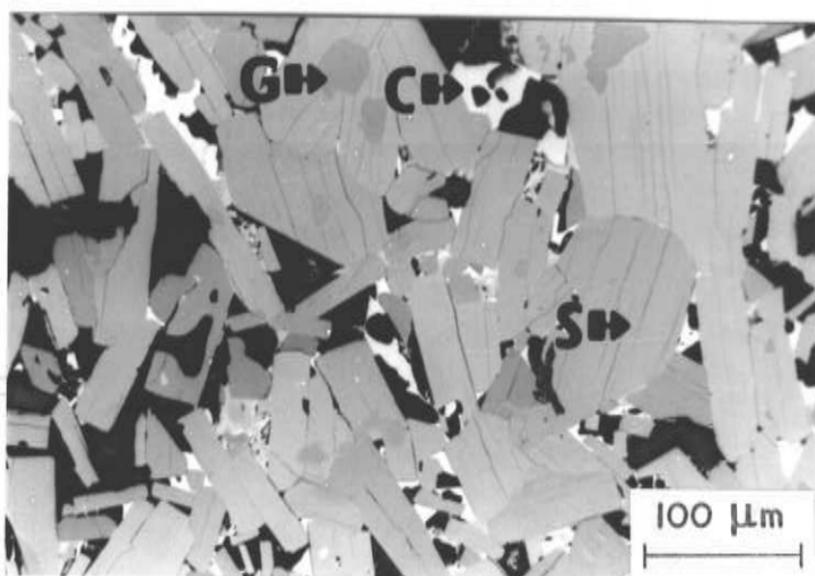
0,0	92,0	0,490	9,422
0,025	92,5	0,588	12,049
0,05	92,0	0,706	26,905
0,075	92,0	2,501	28,401
0,10	92,5	4,001	73,643
0,15	92,0	7,395	89,016
0,20	92,0	15,725	90,929

Tabela 4 - Valores numéricos obtidos por regressão linear dos resultados experimentais de resistividade elétrica de compostos $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$ sinterizados à temperatura de 1020°C.

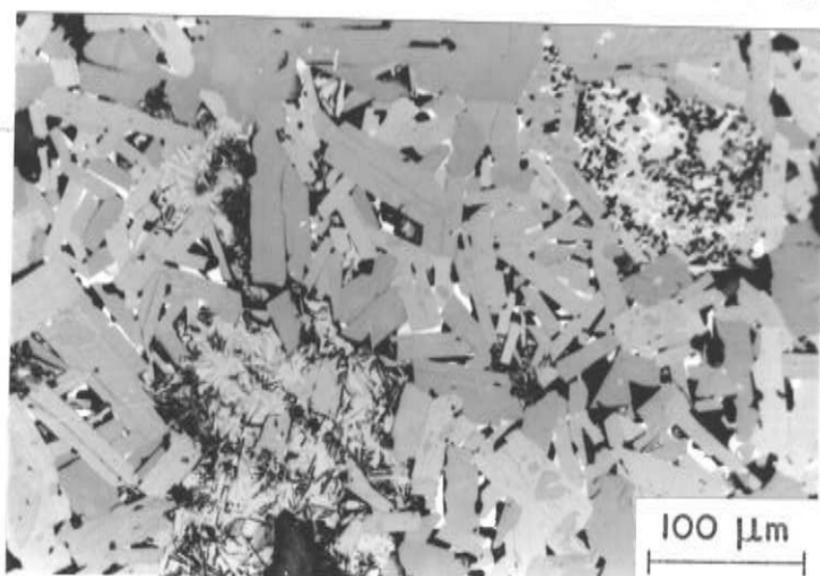
obtidos para o termo independente da resistividade, determinados através da linearização dos dados experimentais, são consistentes com as análises dos difratogramas descritos acima. Entretanto, como observado na série anterior, existe uma variação crescente de B_0 com o teor de Mn, sugerindo uma forte contribuição do espalhamento por contornos de grãos e fases adicionais para o termo dependente da temperatura na resistividade elétrica destes compostos.

As diferenças observadas na proporção das fases presentes destas amostras, bem como as variações dos coeficientes da linearização da resistividade em relação as outras séries, - demonstraram que a presença da quantidade do líquido bem como a possível estequiometria dos contornos de grãos devem ser parâmetros sensíveis para as propriedades microestruturais e de transporte nestes compostos. Em particular, a quantidade de líquido presente nos compostos durante o processo de sinterização deve afetar diretamente sua densificação e ocasionar mudanças perceptíveis em suas propriedades microestruturais. Para discutir melhor este ponto, a Figura 24 mostra as microestruturas das amostras com $x = 0,0$ (a), $0,025$ (b), $0,05$ (c) e $0,075$ (d). Pode ser observado na Figura 24 (a) que a amostra não substituída apresenta concentrações significativas das fases adicionais CuO e Y_2BaCuO_5 , confirmando assim os resultados obtidos por difração de raios-X. Estimamos as

Figura 24 - Microestruturas das amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0$ (a), $0,025$ (b), $0,05$ (c) e $0,075$ (d). As letras S, C, G e B representam, respectivamente, as fases 123, CuO , Y_2BaCuO_5 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$.

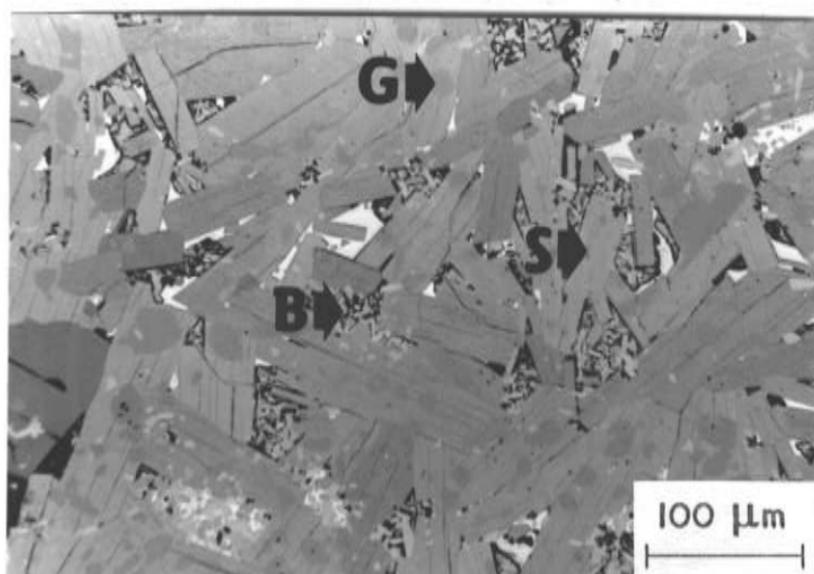


(a)

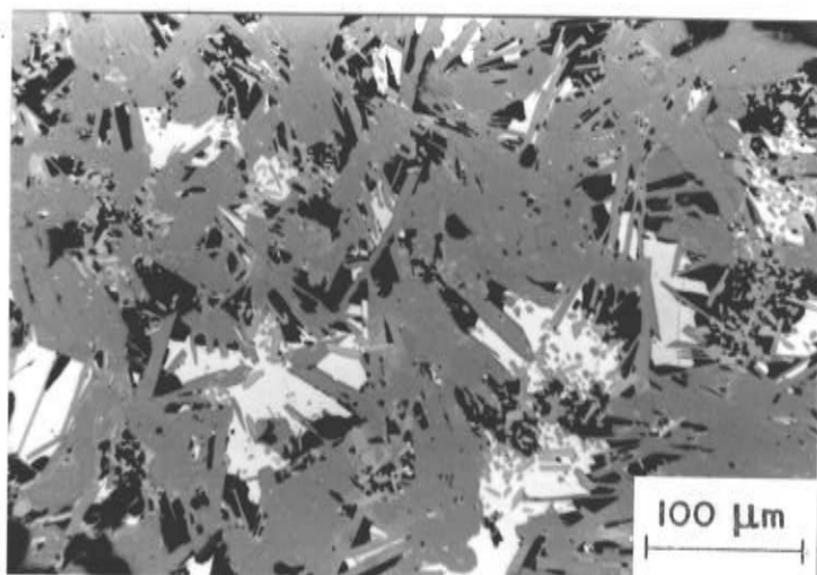


(b)

Figura 24 - Microestruturas das amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0$ (a), $0,025$ (b), $0,05$ (c) e $0,075$ (d). As letras S, C, G e B representam, respectivamente, as fases 123, CuO , Y_2BaCuO_5 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$.



(c)



(d)

concentrações destas fases como sendo da ordem de 3 % cada, totalizando aproximadamente 6 % de fases adicionais na amostra. Os grãos apresentam a forma de placas relativamente longas e tamanho médio de aproximadamente 35 μm . Estes são bem maiores que aqueles observados nas amostras não substituídas e sinterizadas às temperaturas de 950 e 970°C, consequência imediata da maior quantidade de líquido presente na temperatura de 1020°C. A amostra de 2,5 at.% de substituição de Cu por Mn apresenta grãos na mesma forma geométrica, entretanto não repete o aumento observado nestes para a amostra sinterizada à temperatura de 970°C. Os grãos encontrados na amostra com $x = 0,05$ apresentam a mesma forma de placas daqueles mostrados nas amostras com $x = 0,0$ e 0,025, entretanto são maiores, em tamanho médio, que os da amostra com $x = 0,025$. Apesar de não apresentar o mesmo crescimento exagerado de grãos observado na série de 970°C, a série de 1020°C apresentou grãos maiores na amostra de $x = 0,05$, que na com $x = 0,025$. Apesar dos grãos da amostra com $x = 0,05$ serem os maiores das amostras substituídas, eles ainda são menores que aqueles encontrados na amostra não substituída. A possível maior quantidade presente de líquido nesta temperatura de sinterização fez com que o aumento máximo dos grãos ocorresse a níveis de 5 at.% Mn e não a 2,5 at.%, como ocorreu na série de 970°C. Este fato confirma nossa discussão anterior de que existe uma ótima combinação entre a quantidade de líquido presente

no sistema e pequenas concentrações de Mn, para que haja um alto crescimento de grãos.

Para a amostra com $x = 0,075$ é possível observar uma ligeira mudança microestrutural, onde os grãos experimentam uma transição na sua forma geométrica, passando da forma de placas para a forma de agulhas. Este resultado já foi observado na série de 970°C de forma mais evidente.

Assim como nas séries de 950 e 970°C , os resultados de susceptibilidade magnética como função da temperatura no estado diamagnético confirmaram as observações obtidas por difração de raios-X, resistividade no estado normal e análise microestrutural. A Figura 25 mostra as curvas de susceptibilidade magnética como função da temperatura para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,05, 0,10, 0,15$ e $0,20$. Pode ser observado que a magnitude do sinal diamagnético decresce com o aumento do teor de Mn nas amostras, confirmando os resultados do aumento da precipitação de fases adicionais não supercondutoras como Y_2BaCuO_5 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$ com o aumento da concentração de Mn. Por outro lado, a fração relativa supercondutora varia de forma diferente das outras séries estudadas, como pode ser facilmente observado.

Uma outra característica importante é que, mesmo para a amostra não substituída, pode ser observado um acentuado alargamento da transição supercondutora. Este alargamento é mais evidente nas amostras com maiores

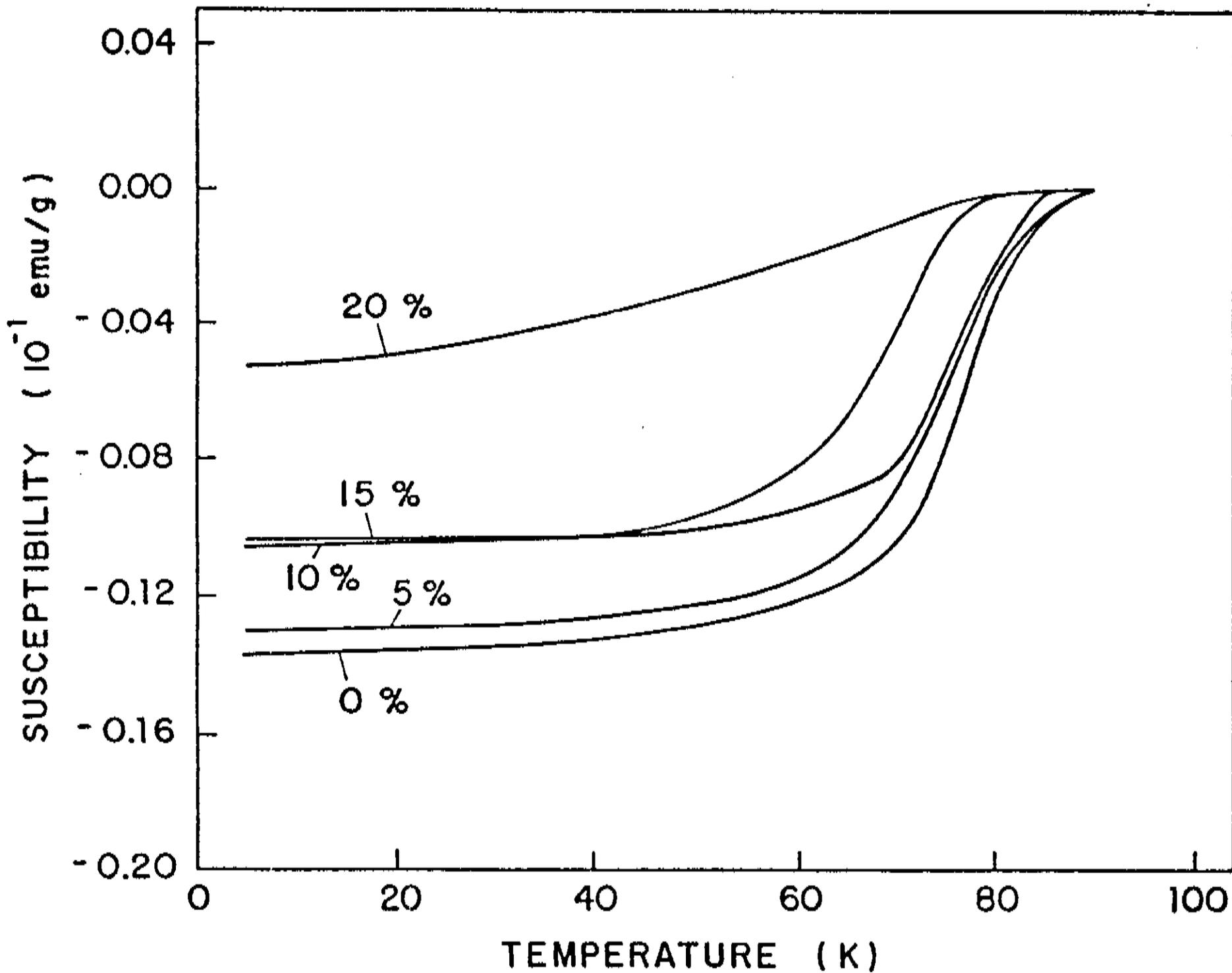


Figura 25 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,05, 0,10, 0,15 \text{ e } 0,20$.

concentrações de Mn, sugerindo que a precipitação de fases adicionais também representa papel de fundamental importância na largura da transição supercondutora para estes materiais.

Enquanto os dados desta série confirmaram nossas expectativas com relação à precipitação de fases adicionais, crescimento de grãos e variações microestruturais em geral, uma pergunta ainda persistia: Qual o limite de solubilidade para o Mn no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$? Para a resposta à esta pergunta, produzimos e caracterizamos amostras com pequenas substituições de Mn. Estes resultados serão discutidos a seguir.

Para um estudo com o objetivo inicial da determinação do limite de solubilidade do Mn no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, produzimos amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,025, 0,03, 0,035, 0,04, 0,045$ e $0,05$. Para a caracterização destas amostras por difração de raios-X, alguns cuidados foram tomados, uma vez que o estudo da variação dos parâmetros de rede em função da concentração do substituinte pode fornecer informações precisas sobre o limite de solubilidade. Para isto, os difratogramas obtidos pelo método do pó foram feitos com os devidos cuidados necessários, como descrito no capítulo 7. A Tabela 5 mostra os valores refinados dos parâmetros de rede a, b e c, obtidos através de pelo menos 20 reflexões pertencentes a altos ângulos ($2\theta > 30^\circ$). Pode ser observado que, para os três parâmetros a, b e c, os resultados apresentam concordância até centésimos de Angstrom, apresentando discrepância a partir da segunda casa decimal de forma não sistemática. Acreditamos que, dentro do erro associado a todas as variáveis do experimento, uma variação na terceira casa decimal pode ser desprezada. Sendo assim, a todas as amostras desta série pode ser atribuída uma estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pmmm.

Para uma discussão mais abrangente desta conclusão

X	a	b	c
(Cat. % Mn)	(Å)	(Å)	(Å)
0,000	3,8236(1)	3,8868(9)	11,6584(3)
0,005	3,8245(5)	3,8845(6)	11,6571(2)
0,010	3,8239(1)	3,8873(2)	11,6574(5)
0,015	3,8220(5)	3,8861(9)	11,6567(8)
0,020	3,8234(4)	3,8870(9)	11,6571(1)
0,025	3,8246(5)	3,8865(7)	11,6568(7)
0,030	3,8238(1)	3,8880(1)	11,6582(2)
0,035	3,8245(5)	3,8849(8)	11,6578(4)
0,040	3,8231(9)	3,8837(8)	11,6573(9)
0,045	3,8230(8)	3,8874(4)	11,6548(8)

Tabela 5 - Parâmetros de rede a, b e c da estrutura ortorrômbica, grupo espacial Pmmn, D_{2h}^1 , para amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)O_{7-\delta}$.

fizemos uma linearização dos parâmetros de rede como função da concentração de Mn. Os resultados para os parâmetros a e b são representados pelas retas presentes na Figura 26. Os valores obtidos de $a = 3,8238(1) \text{ \AA}$ e $b = 3,8864(8) \text{ \AA}$ são muito próximos daqueles obtidos por difração de Neutrons e discutidos no capítulo 2. As pequenas variações encontradas em relação a aqueles parâmetros podem ser associadas, por exemplo, a quantidade de Oxigênio presente nas amostras. O mesmo procedimento efetuado para o parâmetro c forneceu o valor de $11,6578(6) \text{ \AA}$, confirmando a semelhança dos resultados obtidos para os parâmetros do plano-basal.

Uma outra alternativa para observar a entrada ou não do Mn na estrutura ortorrômbica do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é observar a variação do grau de ortorrombicidade como função da concentração de Mn. O grau de ortorrombicidade, definido a partir dos parâmetros pertencentes aos planos basais através da relação $(b-a)/a$, pode fornecer informações sobre alterações significativas na estrutura ortorrômbica, e, em particular sobre o plano basal da estrutura ortorrômbica. A Figura 27 (dados contidos na Tabela 6) mostra que a relação $(b-a)/a$ como função da concentração de Mn pode ser aproximada por uma reta, sugerindo que a preservação da estrutura ortorrômbica para toda a série é real e que as variações no grau de ortorrombicidade são pequenas. Estas pequenas flutuações nos valores calculados nunca ultrapassam o valor de 5 %

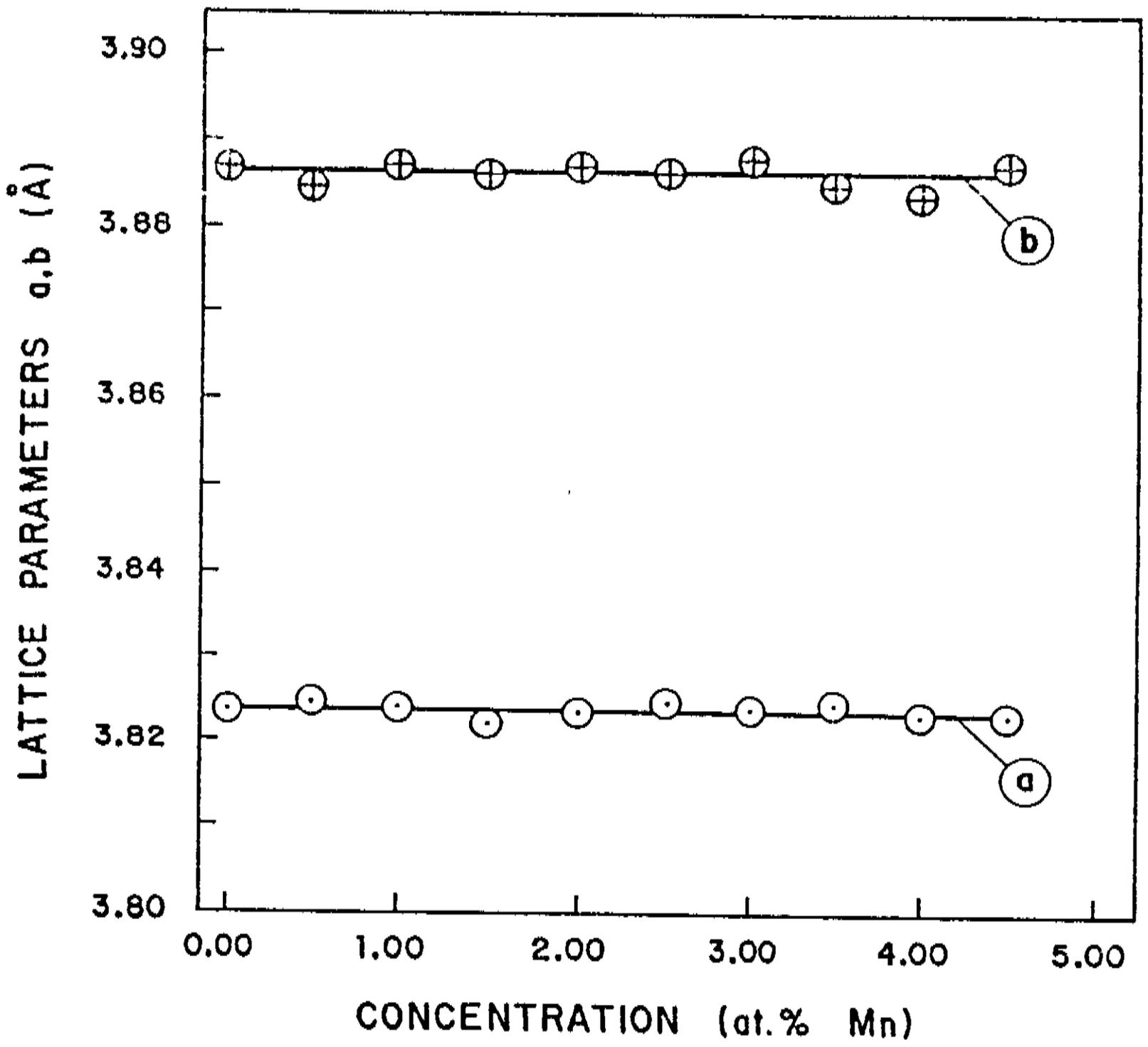


Figura 26 - Variação dos parâmetros de rede a e b para amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$ em função da concentração de Mn.

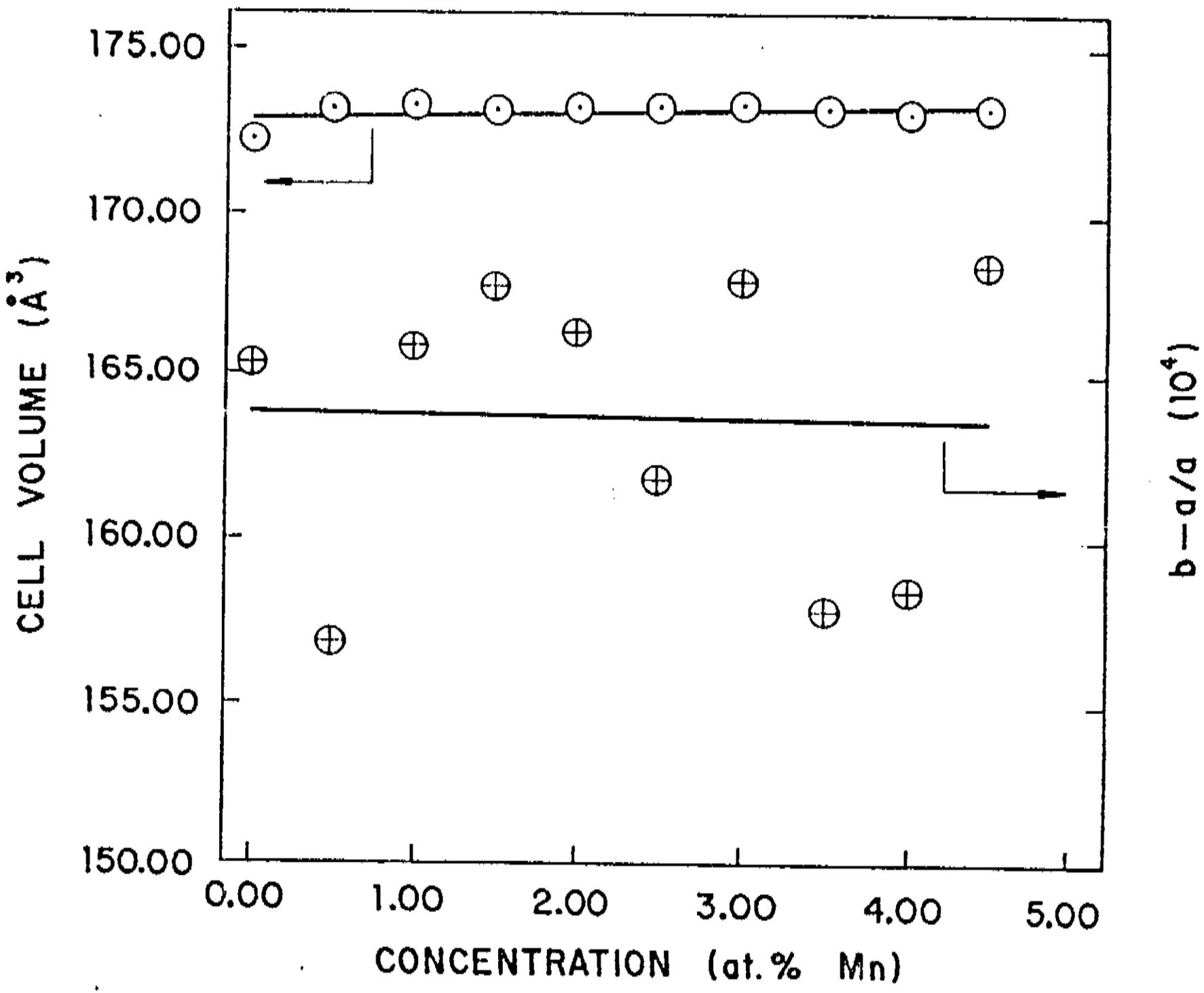


Figura 27 - Dependência do grau de ortorrombicidade e do volume da célula unitária como função da concentração de Mn em amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

X (at. % Mn)	V (Å ³)	b-a/a
0,000	172,2621	0,0165(3)
0,005	173,1810	0,0156(9)
0,010	173,2831	0,0165(8)
0,015	173,1332	0,0167(7)
0,020	173,2367	0,0166(3)
0,025	173,2703	0,0161(8)
0,030	173,3221	0,0167(9)
0,035	173,2093	0,0157(9)
0,040	173,0849	0,0158(5)
0,045	173,2081	0,0168(4)

Tabela 6 - Parâmetros obtidos para o volume da célula unitária, V, e grau de ortorrombicidade, (b-a)/a, para as substituições de Mn em amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$.

de discrepância do resultado de linearização de $b-a/a$ em função da concentração de Mn, sugerindo que os valores apresentados de forma dispersa devem estar associados ao acúmulo das variações que trazem os parâmetros de rede a e b do cálculo de refinamento.

Uma outra observação é que o resultado da aproximação para um comportamento linear de $(b-a)/a$ versus concentração de Mn apresenta um suave decréscimo com o aumento da concentração de Mn. Este decréscimo é explicado através da precipitação de quantidades razoáveis de fases adicionais para as amostras com alto teor de Mn. A precipitação destas fases produz reflexões adicionais nos difratogramas e altera significativamente a relação de intensidade das reflexões/intensidade do "background", prejudicando assim um refinamento ótimo dos parâmetros de rede, e com isto influenciando o grau de ortorrômbicidade calculado.

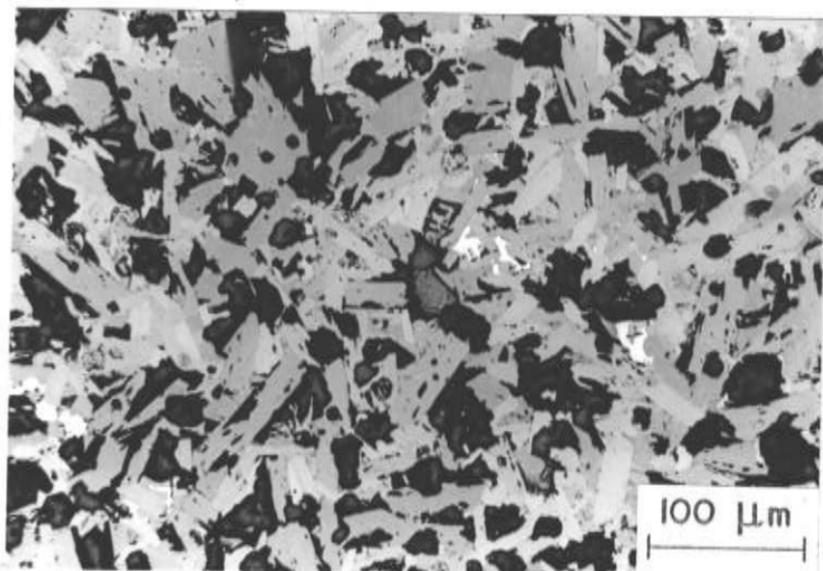
A Figura 27 (dados contidos na Tabela 6) também apresenta os valores do volume da célula unitária como função da concentração de Mn para toda a série estudada. O volume é calculado a partir dos parâmetros de rede refinados através da relação volumétrica de um paralelepípedo não regular. Pode ser observado que os resultados não apresentam variações significativas com a concentração de Mn. A Tabela 6 mostra que a partir da substituição de Cu por Mn, é observado um acréscimo do volume da célula unitária. Entretanto, este

pequeno acréscimo não pode ser associado a possível entrada do Mn na estrutura do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, alterando as dimensões da célula unitária. Com os dados descritos na Tabelas 5 podemos observar que não existe nenhum comportamento sistemático no sentido dos parâmetros da rede sofrerem uma dilatação com o aumento da concentração de Mn. Esta pequena variação no volume da célula unitária está associada à estatística dos dados e aos efeitos da presença de fases adicionais como descrito acima.

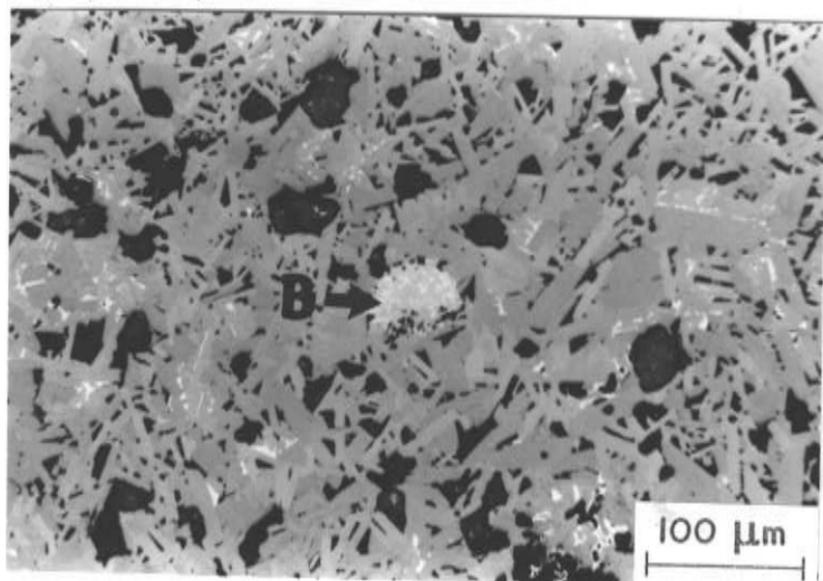
Baseado nestes dados, podemos concluir que o limite de solubilidade do Mn na matriz de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é muito pequeno e deve estar abaixo de 0,5 at.%, a menor concentração que foi estudada nesta série.

A afirmação acima foi confirmada pela análise das microestruturas e por microsonda eletrônica quantitativa obtida das amostras, que revelaram a presença da fase adicional rica em Mn nas menores concentrações de Mn estudadas. A Figura 28 mostra as microestruturas das amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0$ (a), 0,005 (b), 0,01 (c) e 0,015 (d). A amostra não substituída apresenta pequenas concentrações de CuO (fase de coloração branca) e grãos de pequenas dimensões, como observado na série sinterizada à temperatura de 950°C . As amostras substituídas também apresentam a mesma microestrutura, porém pode ser observado a presença da fase rica em Mn, $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$, indicada pela letra B, já na amostra com $x =$

Figura 28 - Microestruturas da amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0$ (a), $0,005$ (b), $0,01$ (c) e $0,015$ (d). A letra B indica a presença da fase $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$.

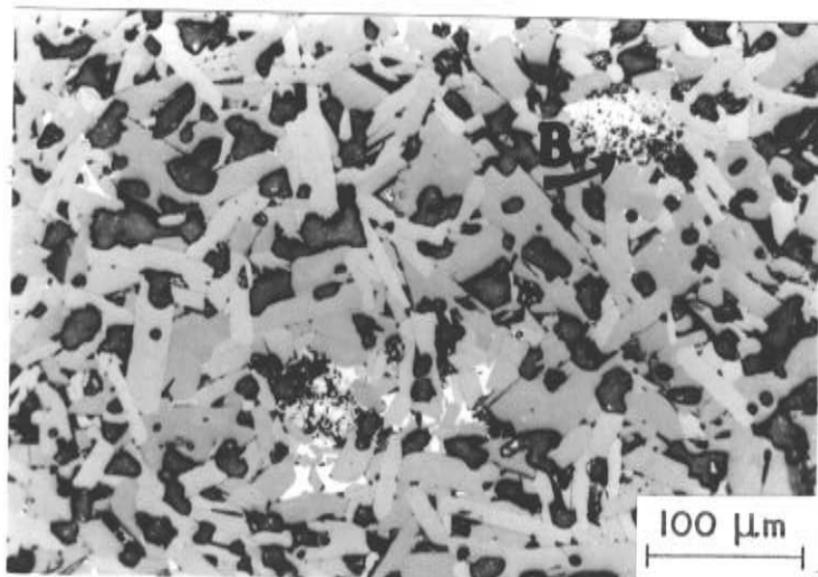


(a)

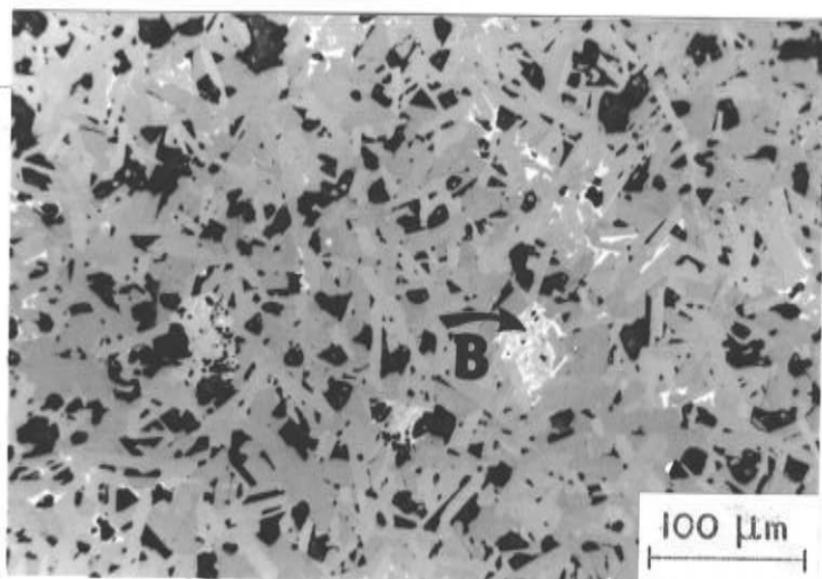


(b)

Figura 28 - Microestruturas da amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0$ (a), $0,005$ (b), $0,01$ (c) e $0,015$ (d). A letra B indica a presença da fase $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$.



(c)



(d)

0,005. A precipitação desta fase, em concentrações tão baixas, confirma o fato de que o limite de solubilidade do Mn no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é muito pequeno. A pouca variação observada nas microestruturas revela o fato de que a presença do Mn no sistema altera significativamente o tamanho de grãos apenas na presença de líquido, uma vez que as amostras foram sinterizadas à temperatura de 950°C , sem a assistência da fase líquida no processo.

Os dados da temperatura crítica supercondutora, obtida por resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, como função da concentração de Mn são mostrados na Figura 29 e confirmam os resultados anteriores. Lá pode ser observado que a amostra com $x = 0,0$ apresenta T_c de 92,5 K e uma pequena largura de transição de 2 K. As amostras substituídas também apresentam T_c nas vizinhanças de 92 K e pequenas larguras de transição de aproximadamente 2 K. Estes resultados revelam que a estrutura ortorrômbica está presente em todas as amostras, confirmando assim os resultados obtidos por difração de raios-X e metalografia óptica. Estes resultados são análogos aos observados nas amostras com $x \leq 0,05$ e sinterizadas à temperatura de 950°C , onde T_c não apresentou variação significativa neste intervalo de substituição de Mn.

Uma outra caracterização que pode ser útil na determinação do limite de solubilidade é a susceptibilidade magnética, e em particular, a magnitude

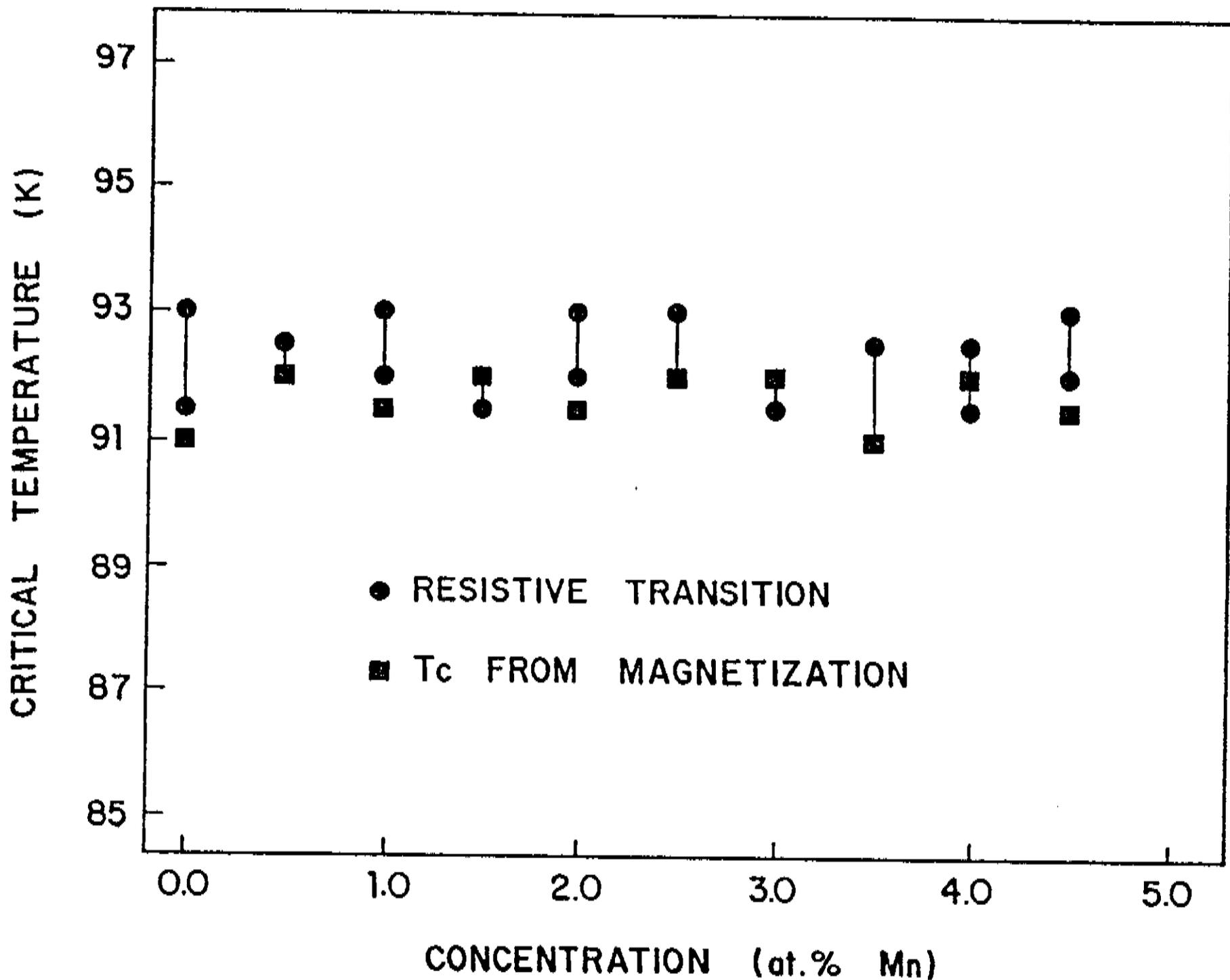


Figura 29 - Temperatura crítica supercondutora, obtida por resistividade elétrica e susceptibilidade magnética, como função da concentração de Mn em compostos $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

do sinal diamagnético como função da concentração de Mn. A Figura 30 mostra a susceptibilidade no estado diamagnético com função da temperatura para todas as amostras estudadas. Pode ser observado que a amostra não substituída apresenta uma transição um pouco larga quando comparada com a amostra da série de 950°C. Isto se deve ao fato de que as medidas foram efetuadas em pós, acondicionados em recipientes cilíndricos, e não em amostras volumétricas como na série de 950°C. Uma outra informação é que a largura de transição aumenta consideravelmente para as amostras com alta concentração de Mn, sugerindo que estas apresentam fases adicionais.

Pode ser também observado da Figura 30 que o sinal diamagnético decresce com o aumento da concentração de Mn. Estes dados podem ser de muita utilidade pois, para pequenas concentrações de um dado substituinte, é natural que a estrutura ortorrômbica do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ não sofra grandes alterações, mantendo assim suas propriedades supercondutoras. Quando da precipitação de fases adicionais, e em geral estas não são supercondutoras com tão altas temperaturas críticas, a magnitude do sinal diamagnético deve diminuir, indicando uma alternativa para o estudo de limite de solubilidade do substituinte. Sendo assim, a Figura 31 mostra a fração relativa supercondutora para as amostras desta série como função da concentração de Mn. A amostra não substituída é definida como apresentando 100 % do sinal e as outras

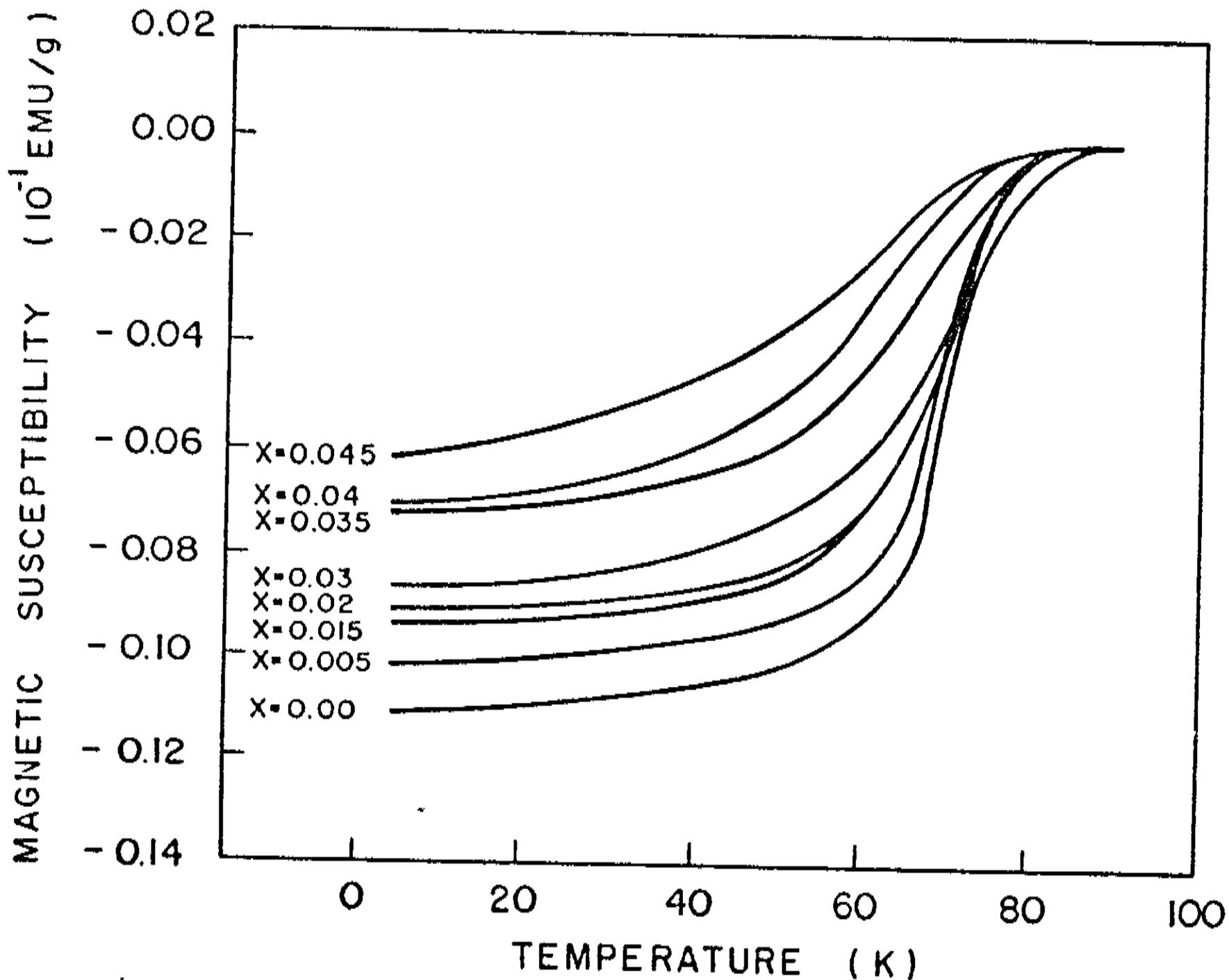


Figura 30 - Dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$. Os valores de x são mostrados no interior da figura.

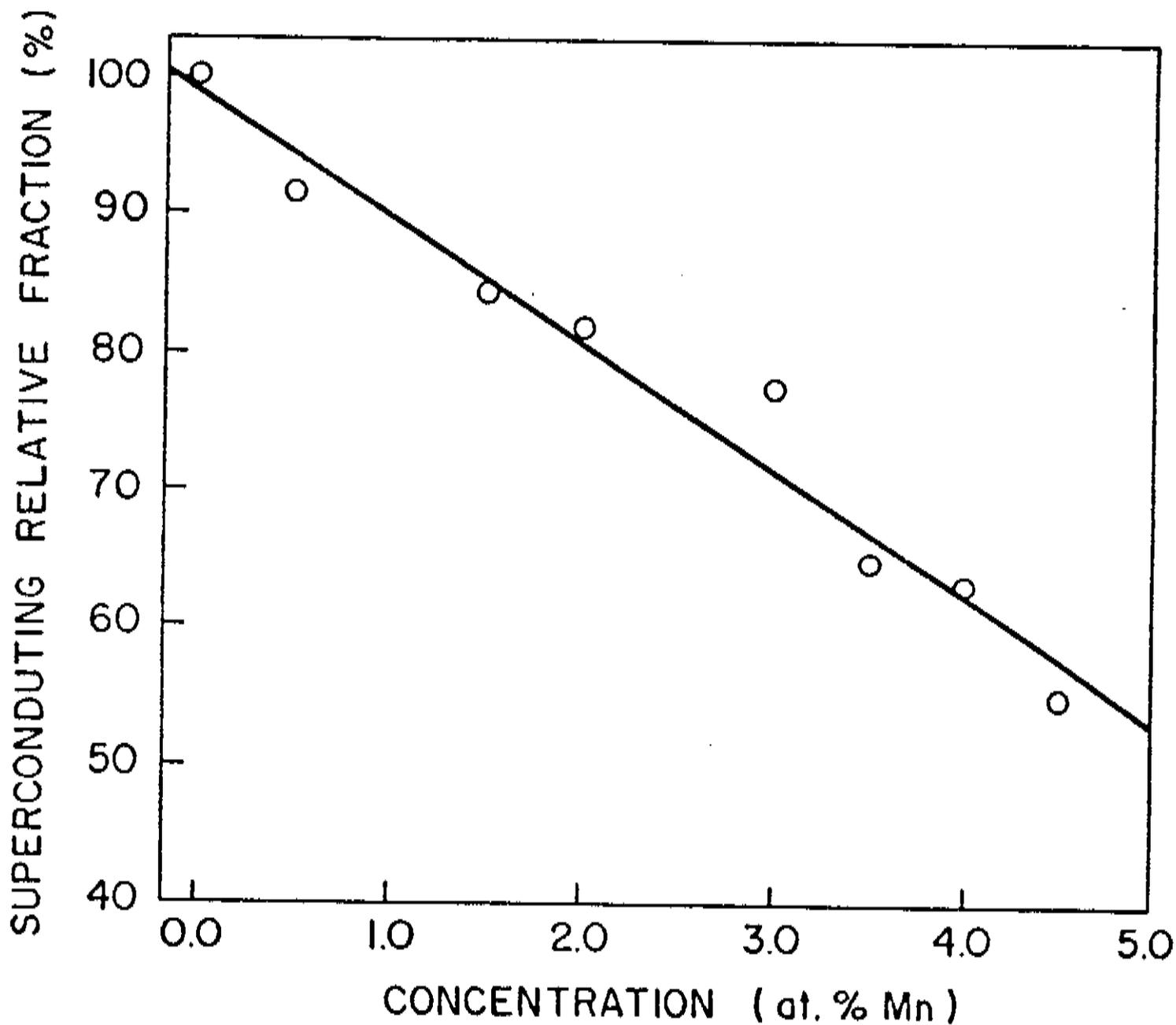


Figura 31 - Fração relativa supercondutora para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ como função da concentração de Mn. Os dados do sinal diamagnético correspondem à temperatura de 10 K.

amostras são comparadas com ela. Pode ser observado que a amostra com $x = 0,005$ apresenta um significativo decréscimo da fração supercondutora, da ordem de 10 %, quando comparada com a amostra não substituída. Para maiores concentrações de Mn o sinal decresce de forma linear, sugerindo a precipitação de fases adicionais não supercondutoras. Estes resultados, obtidos na temperatura de 10 K, referendam os resultados obtidos anteriormente por difração de raios-X e análise metalográfica.

Sendo assim, determinamos que o limite de solubilidade do Mn no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é muito baixo, menor que 0,5 at. %, sendo estes dados consistentes com as caracterizações descritas anteriormente. No capítulo seguinte trataremos criticamente e com mais detalhes todos os resultados descritos neste capítulo e alguns outros não discutidos.

Nas as secções anteriores, discutimos individualmente cada série de amostras produzidas. Eventualmente, foram feitas analogias entre estas séries, porém nunca de forma sistemática. Alguns destes dados já foram publicados, em grande parte separados,⁵²⁻⁵⁷ não sendo feita nenhuma discussão mais abrangente envolvendo todo o conjunto dos resultados. Nesta secção, discutiremos de forma sistemática todos os resultados descritos anteriormente e acrescentaremos, quando necessário, alguns dados não discutidos até o momento.

Uma primeira discussão envolve o limite de solubilidade do Mn no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Através dos dados de difração de raios-X e simulações computacionais da possível substituição do Mn em qualquer sítio da estrutura 123, foi observado que, para as séries de 950, 970 e 1020°C, a substituição do Mn não é referendada em nenhum sítio da estrutura ortorrômbica. Este fato foi confirmado através do estudo de amostras com baixas concentrações do substituinte, onde os resultados do refinamento dos parâmetros de rede, grau de ortorrômbicidade e volume da célula unitária como função da concentração de Mn, não apresentaram indícios de que a substituição ocorresse em níveis de até 0,5 at. % Mn. Este estudo foi concretizado através dos dados da

susceptibilidade magnética, no estado diamagnético, como função da temperatura, onde definimos um parâmetro descrito a partir da fração relativa supercondutora, que envolve a magnitude do sinal diamagnético a uma dada temperatura como função da concentração do substituinte. Não temos conhecimento da utilização deste procedimento para a determinação de limite de solubilidade em materiais supercondutores, entretanto ele apresentou resultados satisfatórios e não conflitantes com outras caracterizações que envolvem diferentes conceitos físicos.

Como discutido no capítulo 2, as substituições de Cu por outros metais na estrutura ortorrômbica 123, associavam o estado de valência do substituinte com o sítio de Cobre substituído. De acordo com esta associação, a valência 2^+ do Mn implicaria em sua substituição no sítio de Cu presente nos planos médios da estrutura ortorrômbica. Entretanto, o limite de solubilidade do Mn é muito baixo, não sendo possível esta associação direta.

O baixo limite de solubilidade do Mn no composto 123 induziu a precipitação de fases adicionais nas amostras, entretanto, preservando a estrutura ortorrômbica do composto 123. Estas fases foram determinadas como sendo a chamada fase verde, Y_2BaCuO_5 , com estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede $a = 7,133 \text{ \AA}$, $b = 12,170 \text{ \AA}$ e $c = 5,655 \text{ \AA}$, e uma fase rica em Ba e Mn de estequiometria

$Ba_3Mn_2O_8$, com estrutura hexagonal e parâmetros de rede $a = 5,699 \text{ \AA}$ e $c = 21,443 \text{ \AA}$. Estas fases adicionais são semicondutoras e, sendo assim, induziram alterações significativas no comportamento da resistividade elétrica destas amostras. Uma boa aproximação para os dados de resistividade elétrica, das séries de 970 e 1020°C , pode ser feita através de teoria de percolação.¹⁴

Neste modelo, existem duas escalas de condução, ρ_0 e ρ_1 , que associadas ao limite de percolação, p_c , determinam as propriedades de transporte de um sistema composto de duas fases. A teoria sustenta que a condução deve variar com

$$\rho = \begin{cases} \rho_0 (p_k - p_c)^{-t}, & p_k > p_c \\ \rho_1 (p_c - p_k)^u, & p_k < p_c \end{cases} \quad (7)$$

dependendo da concentração volumétrica de uma das fases, p_k , e com $t \sim 1,7$ e $u \sim 0,71$ para sistemas tridimensionais. Para os nossas amostras, onde foi observada a precipitação de duas fases semicondutoras, Y_2BaCuO_5 e $Ba_3Mn_2O_8$, fizemos uma aproximação. Assumimos que a precipitação destas duas fases pode ser aproximada por uma única fase, que cresce linearmente com a concentração de Mn. Esta aproximação é razoável, uma vez

que o limite de solubilidade é baixo e a introdução do Mn implica na precipitação de fases adicionais. A aproximação das contribuições das duas fases em uma única também é pertinente, pois a precipitação, obedecendo à regra da alavanca e ocorrendo em níveis tão baixos de substituição, cresce de forma linear para ambas as fases. Uma média entre as duas fases semicondutoras pode representar a contribuição de uma única.

Sendo assim, graficamos a dependência da resistividade obtida à temperatura ambiente como função da concentração de Mn. Esta última representa um crescimento da relação $(p_c - p_k)$, uma vez que para as séries de 970 e 1020°C foram observadas transições supercondutoras, sendo que a fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se apresenta acima de seu limite de percolação. Os resultados para as amostras com $x \leq 0,15$, da série de 970°C, são mostrados em escala log-log na Figura 32. Lá, pode ser observado que a resistividade à temperatura ambiente varia com $\rho(300 \text{ K}) \propto x^{0,58}$, valor este um pouco abaixo do resultado previsto teóricamente e descrito na equação (7). Para este limite de baixa fração volumétrica das fases não condutoras o sistema se comporta como previsto pela teoria de percolação, mesmo com a discrepância observada na linearização da curva pertencente à Figura 32. Este valor apresenta discrepância de 20 % em relação ao previsto teóricamenteste e deve ser visto como uma boa

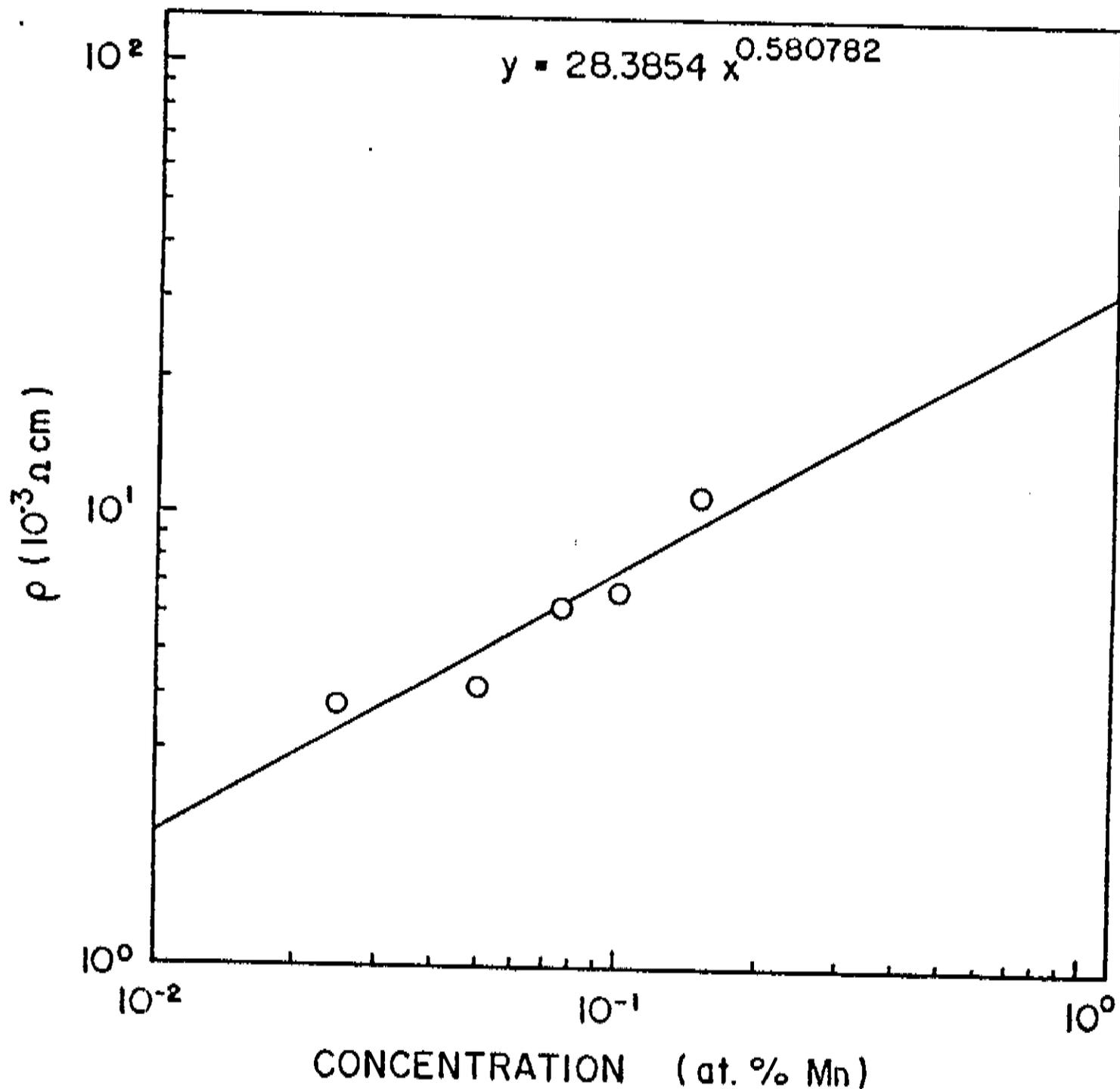


Figura 32 - Dependência da resistividade à temperatura ambiente como função da concentração de Mn para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$ e 0.15 , sinterizadas à temperatura de 970°C .

aproximação, uma vez que o modelo assume duas fases ideais: uma com alta condutividade, que pode ser um metal, e uma outra com baixa condutividade, um isolante. Para as nossas amostras temos um condutor de alta resistividade à temperatura ambiente, o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e uma média de contribuições semicondutoras pertencentes aos compostos Y_2BaCuO_5 e $\text{Ba}_3\text{Mn}_2\text{O}_8$. Este fato difere substancialmente das propriedades de transporte associadas às fases do modelo.

Uma outra questão importante está relacionada com o aumento considerável na porosidade das amostras com a crescente concentração de Mn. Este fato é confirmado quando acrescentamos aos nossos dados a amostra com $x = 0,20$, que apresenta a mais alta porosidade da série estudada. A Figura 33 mostra que a presença deste dado interfere de forma substancial na linearização da curva quando comparada com a da Figura 32, apresentando a relação $\rho(300 \text{ K}) \propto X^{0,88}$, onde o expoente 0,88 se apresenta com valor maior que o encontrado anteriormente, 0,58, e maior também que o previsto pela teoria, 0,71. Sendo assim, a porosidade contribui de forma positiva para a resistividade destas amostras, induzindo um aumento no expoente da relação maior que o esperado pela teoria.

Uma outra alternativa para a explicação deste comportamento está associada à morfologia das partículas presentes nestes compostos. Para um meio contínuo

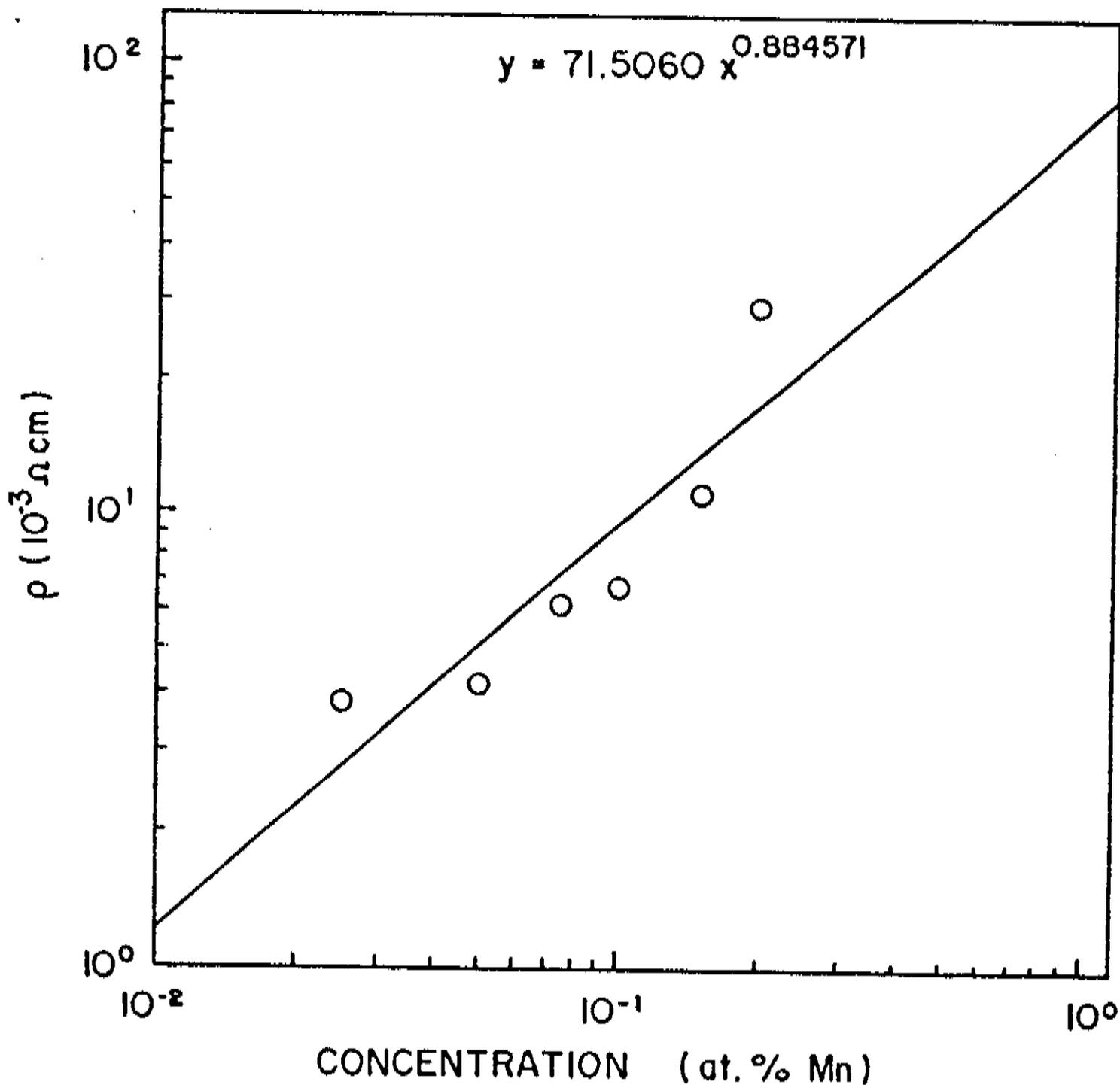


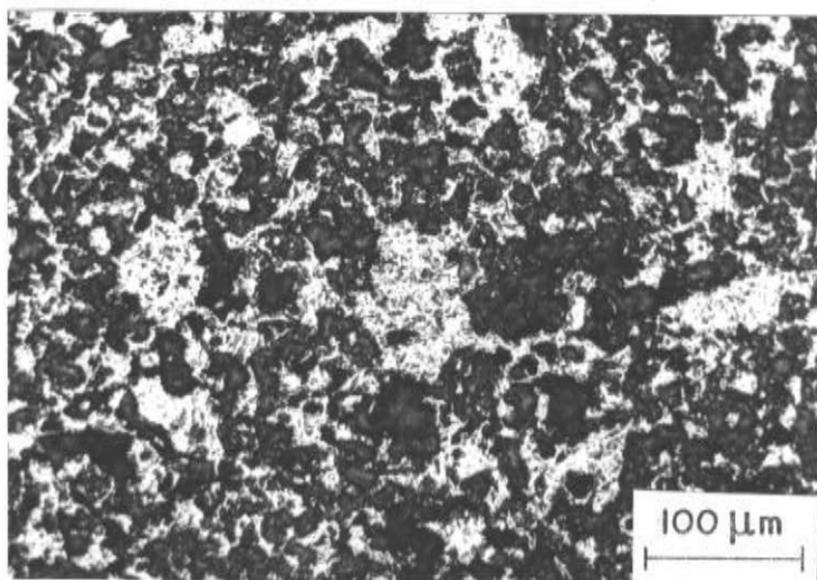
Figura 33 - Dependência da resistividade à temperatura ambiente como função da concentração de Mn para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15$ e $0,20$, sinterizadas à temperatura de 970°C .

apresentando dois tipos de partículas dispersas de forma aleatória, um sistema de simetria tipo branco e preto (black-white symmetry), as partículas são supostas apresentarem a mesma morfologia. Para as nossas amostras este fato não é observado e, sendo assim, esta variação na morfologia deve contribuir para a discrepância encontrada entre os dados descritos nas Figuras 32 e 33. Uma outra influência da quebra da simetria branco e preto deve ser o valor numérico do limite de percolação, que é de aproximadamente 17 % neste modelo, e que deve apresentar valores diferentes deste. Esta afirmação não foi confirmada pois nossas amostras apresentaram pequenas proporções de fases adicionais.

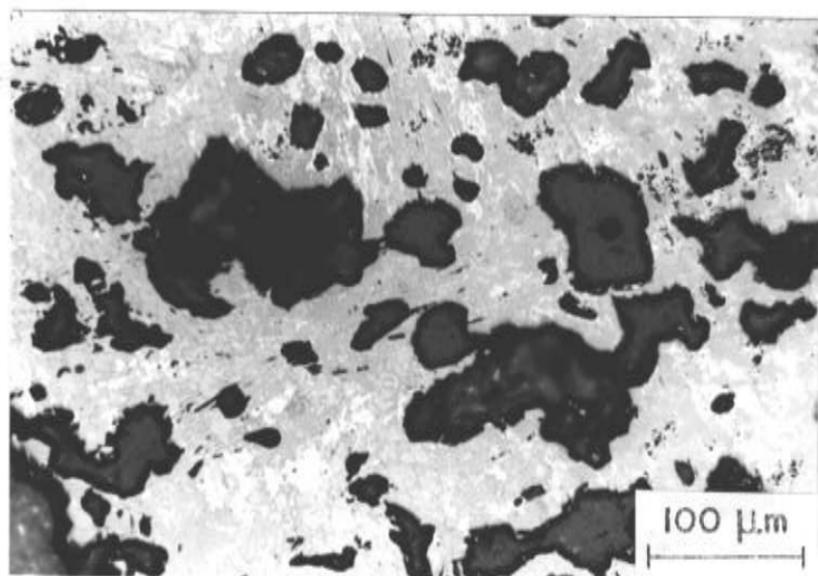
Comportamento análogo ao descrito acima para as amostras pertencentes a série sinterizada à temperatura de 970°C foi observado para as amostras sinterizadas à temperatura de 1020°C, entretanto estes dados não serão discutidos aqui.

A presença de alta porosidade presente nas amostras com altas concentrações de Mn discutida nas secções anteriores e que nos induziu a estudarmos os mesmos sistemas à temperaturas mais altas é mostrada na Figura 34. Amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,20$, sinterizadas às temperaturas de 950 (a), 970 (b), 1020 (c) e 1100°C (d), são mostradas para uma comparação envolvendo diversas temperaturas de sinterização. A Figura 34 (a) mostra que a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{7-\delta}$

Figura 34 - Microestruturas das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{7-8}$ sinterizadas às temperaturas de 950° (a), 970° (b), 1020° (c) e 1100°C (d).

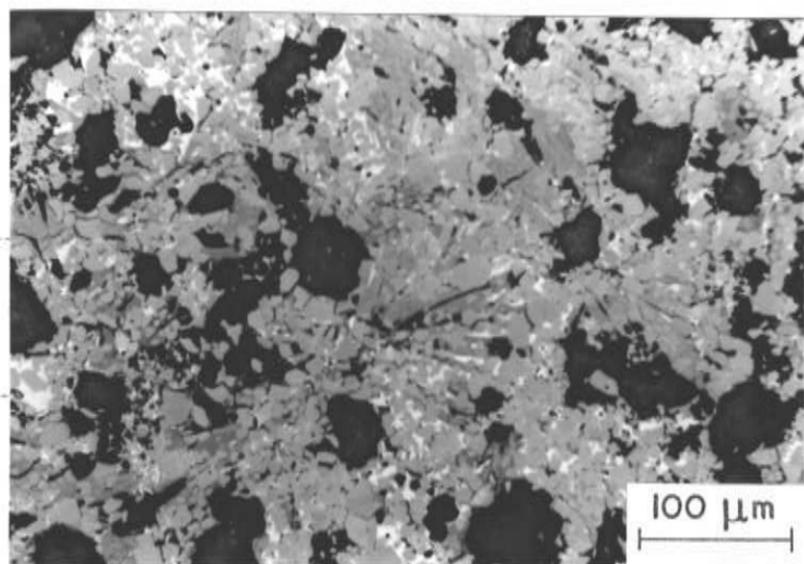


(a)

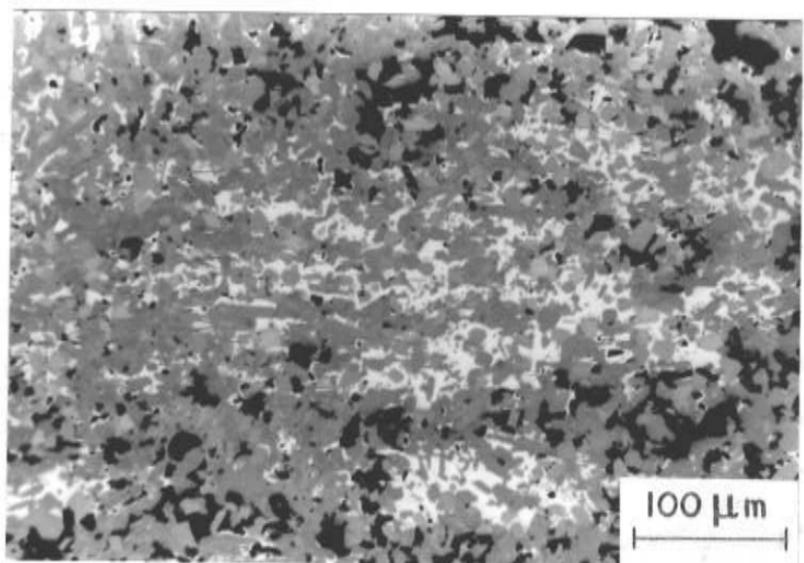


(b)

Figura 34 - Microestruturas das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_{7-\delta}$ sinterizadas às temperaturas de 950° (a), 970° (b), 1020° (c) e 1100°C (d).



(c)

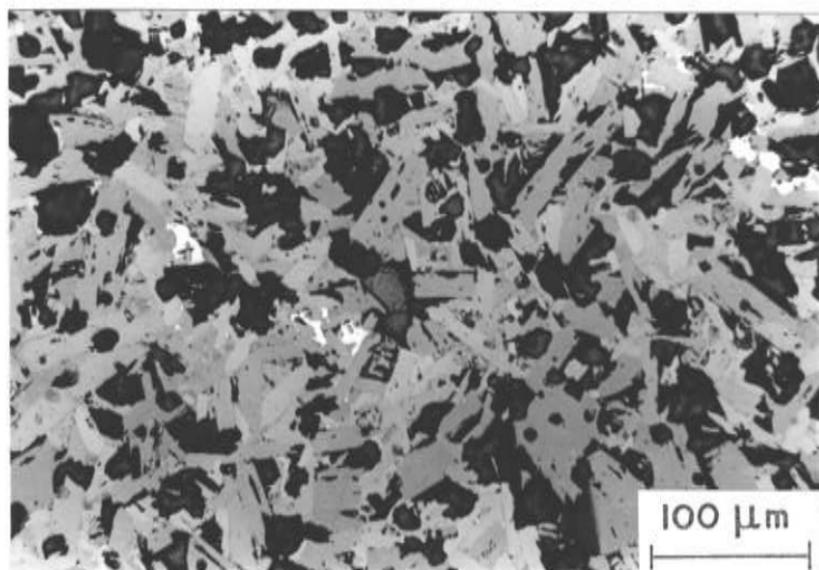


(d)

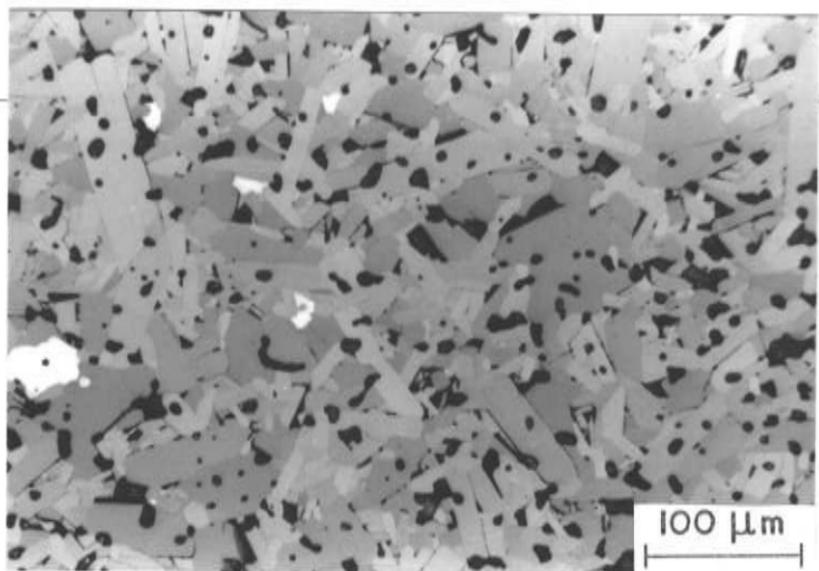
apresenta um alto nível de porosidade quando comparada com as amostras sinterizadas a temperaturas mais altas. Da mesma forma, pode ser observado que o grau de porosidade diminui consideravelmente com o aumento da temperatura de sinterização. Uma outra observação importante é que o tamanho médio dos grãos também aumenta com a crescente temperatura de sinterização, confirmando o fato da diminuição da porosidade. De fato, quando um sistema é sinterizado em temperaturas muito próximas da ideal, pode ser observado uma diminuição da porosidade e um maior crescimento dos grãos. Nestas amostras este fato é favorecido pela presença do líquido devido à decomposição da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em temperaturas superiores a 960°C , que promove não só a densificação do material como também cataliza o crescimento de grãos.

Esta afirmação também é comprovada quando comparamos as amostras não substituídas para diversas temperaturas de sinterização. A Figura 35 mostra as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizadas às temperaturas de 950° (a), 970° (b), 1020° (c) e 1100°C (d). Pode ser observado que a amostra sinterizada à temperatura de 950°C , através da reação de difusão no estado sólido, apresenta grãos muito pequenos e alta porosidade, quando comparada com as amostras sinterizadas à temperaturas maiores. Uma outra observação importante é que o tamanho de grãos cresce consideravelmente com a presença de líquido (amostras sinterizadas à temperaturas maiores de 960°C), e que esta

Figura 35 - Microestruturas de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizadas às temperaturas de 950° (a), 970° (b), 1020° (c) e 1100°C (d).

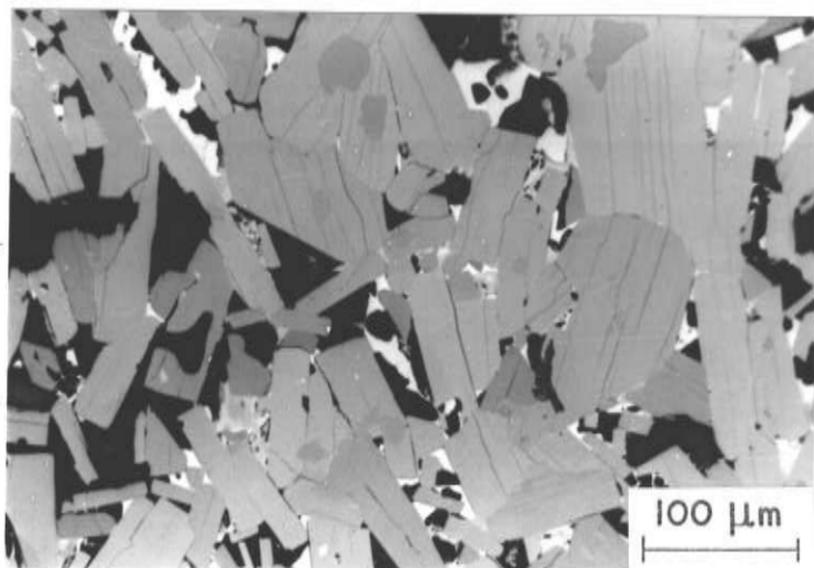


(a)

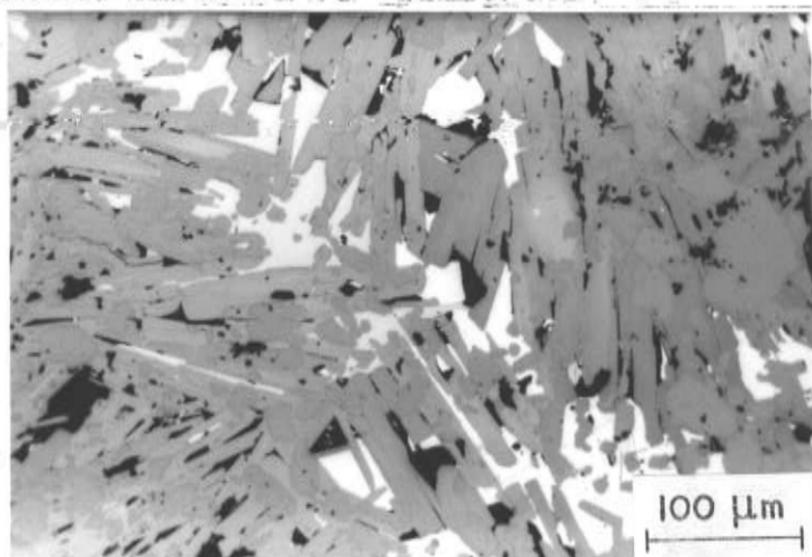


(b)

Figura 35 - Microestruturas de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizadas às temperaturas de 950° (a), 970° (b), 1020° (c) e 1100°C (d).



(c)



presença influencia diretamente a microestrutura do material. A microestrutura composta de grãos em formas retangulares presentes na amostra sinterizada à temperatura de 970°C experimenta uma transição para grãos maiores e mais retangulares (1020°C), e à temperatura de 1100°C, em grãos mais finos e longos.

Estas observações envolvendo a relação entre microestrutura e quantidade de líquido durante o processo de sinterização parece ser mais evidente nas amostras com baixa concentração de Mn. Uma diferença marcante entre as microestruturas das amostras apresentando $x = 0,025$, $0,05$ e $0,075$ e sinterizadas às temperaturas de 950°, 970° e 1020°C, já foram mostradas e discutidas nas seções anteriores. A maior diferença entre estas amostras se evidenciou no tamanho médio dos grãos como função da concentração de Mn para as amostras de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, $x = 0,0$, $0,025$, $0,05$, $0,075$ e $0,10$. Estes dados são mostrados na Figura 35. Lá, pode ser observado que o tamanho médio dos grãos é sensível a quantidade de líquido presente nas amostras, determinada basicamente pela temperatura de sinterização, e pela adição de Mn ao sistema Y-Ba-Cu-O. Em particular pode ser observado que a série sinterizada à temperatura de 970°C apresenta a amostra com maior tamanho de grão, $x = 0,025$, e uma grande variação entre o tamanho de grãos das amostras não substituída e a com $x = 0,05$. De forma diferente, a série de 1020°C, apresenta pequena variação

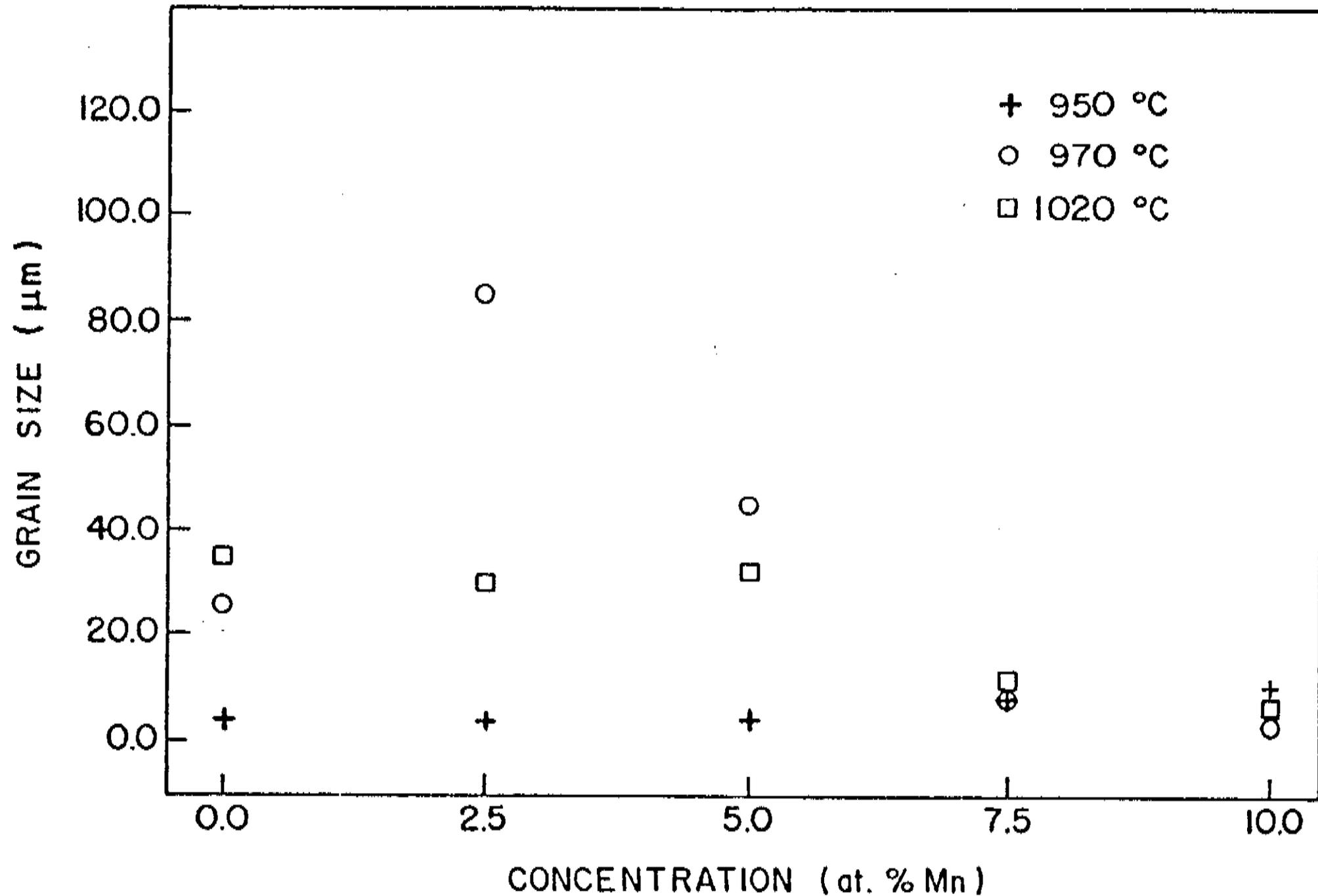


Figura 35 - Tamanho médio de grãos para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075$ e $0,10$, sinterizadas As temperaturas de $950^\circ, 970^\circ$ e 1020°C .

no tamanho de grãos entre as amostras com $0 \leq x \leq 0,05$. A amostra com $x = 0,05$ apresenta tamanho de grãos muito próximo ao da amostra com $x = 0,0$, porém maior que a com $x = 0,025$. Sendo assim, a combinação ideal da quantidade de líquido presente nas amostras, concentração de Mn e possível solubilidade do Mn na matriz de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, deve ser o fator do crescimento de grãos observados em algumas amostras.

Pelos dados apresentados aqui, existe indícios de uma forte correlação entre tamanho máximo de grãos, temperatura de sinterização e concentração de Mn. Para a série de 970°C , os dados indicam que o tamanho máximo de grão ocorre de forma bem acentuada para concentrações de Mn nas vizinhanças de $x = 0,025$. Ao aumentarmos a temperatura para 1020°C , é observado um deslocamento na concentração de Mn para $x = 0,05$, confirmando a correlação anteriormente citada. Para um maior esclarecimento deste comportamento seriam necessários diversas sinterizações à temperaturas intermediárias das citadas acima e em amostras com menores intervalos de variação de Mn.

Uma outra característica destas amostras é que a densidade como função da concentração de Mn apresenta características peculiares para todas as séries. Os dados de densidade como função da concentração de Mn para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15$ e $0,20$, são mostrados na Figura 36. Uma

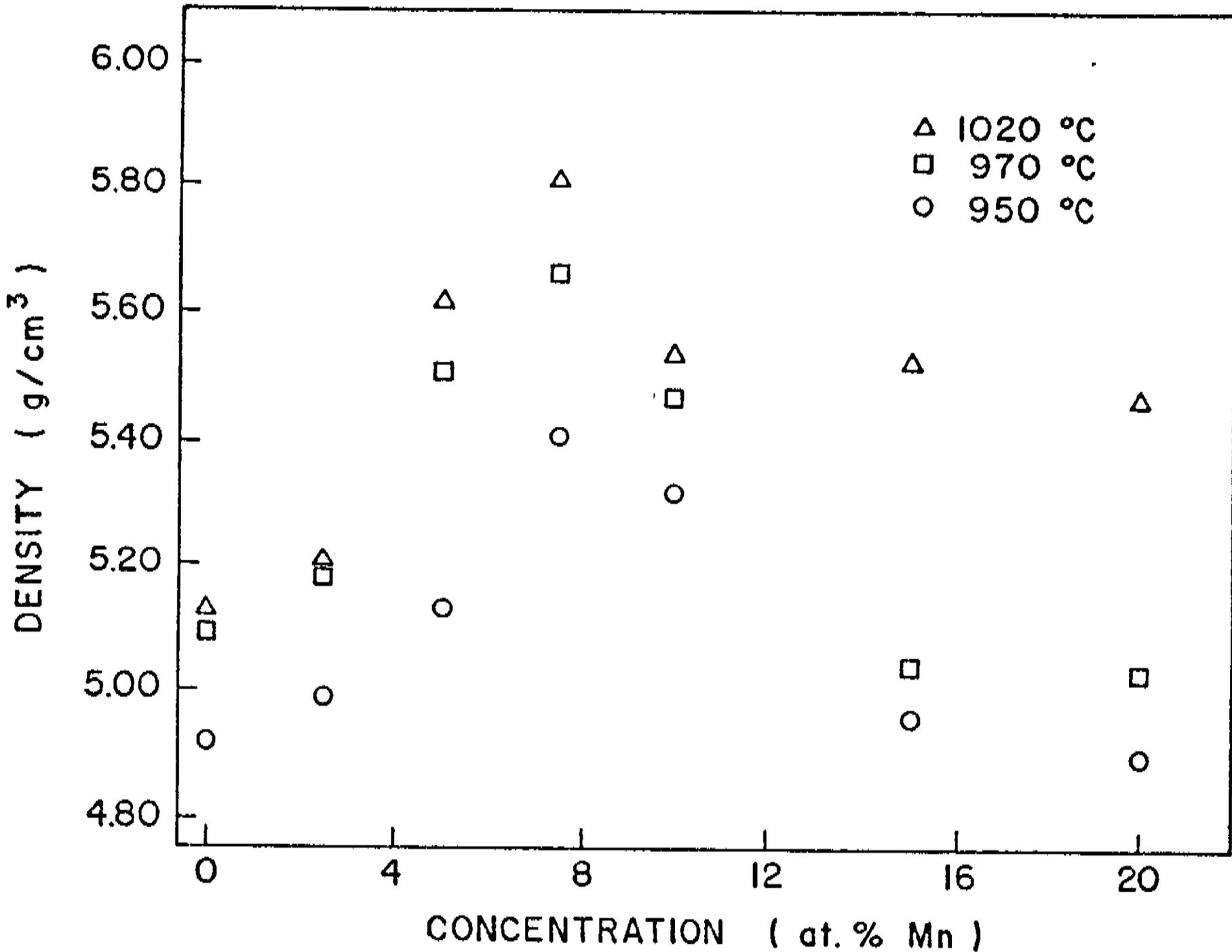


Figura 36 - Densidade como função da temperatura para as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$, $x \leq 0,20$, sinterizadas às temperaturas de 950°, 970° e 1020°C.

delas é que, em todas as séries, a amostra com $x = 0,075$ apresenta valor máximo da densidade. Para a série de 1020°C , esta amostra apresenta 92 % do valor teórico da fase 123, mostrando uma alta densidade. Novamente devemos associar a máxima densidade que ocorre à estas amostras a uma combinação ideal da quantidade de líquido e substituição de Mn. Para as amostras sinterizadas às temperaturas de 950° e 970°C , valores de densidade maiores que 80 % do valor esperado para a amostra 123 são observados. Estes valores são compatíveis com muitos dos dados presentes na literatura.

Uma outra observação importante é que as amostras com alta concentração de Mn, por exemplo $x = 0,20$, para a série de 1020°C , apresenta uma densidade muito maior que as sinterizadas às temperaturas de 950° e 970°C . Este fato pode ser comprovado através das microestruturas mostradas na Figura 34 e determina que, a maior presença de líquido nas amostras sinterizadas à temperatura de 1020°C , atua de forma incisiva no processo de crescimento de grãos e densificação para as maiores concentrações de substituição de Mn.

As variações observadas no tamanho médio de grãos e densidade para as amostras com baixas concentrações de Mn, $0,0 \leq x \leq 0,075$, foram importantes nos resultados associados ao transporte de calor, descritos anteriormente para a série de 970°C . Lá foi discutido que a condutividade e difusividade térmica apresentaram

anomalias que foram associadas à variação microestrutural observada nas amostras. De forma diferente, a resistividade elétrica nas séries de 970° e 1020°C, sinterizadas na presença de fase líquida, não foi tão sensível à microestrutura das amostras para que uma discussão mais abrangente fosse apresentada. Todo comportamento da resistividade como função da temperatura das amostras, foi descrito pela relação $\rho(T) = A_0 + B_0 T$, análogamente aos materiais metálicos. Entretanto, quando graficados A_0 e B_0 como função da temperatura, Figuras 37 e 38, respectivamente, pequenas variações são observadas para as concentrações de $x \leq 0,05$, quando comparadas as amostras das duas séries apresentadas. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, para pequenas concentrações de Mn, a temperatura ótima de sinterização para as amostras deve estar nas vizinhanças das temperaturas de 970° e 1020°C. Sendo assim, tanto a precipitação de fases adicionais como as possíveis variações nas estequiometrias de contornos de grãos, fatores importantes nos parâmetros que definem a resistividade, não apresentam alterações substanciais. Por outro lado, a partir de maiores concentrações de Mn, tanto em A_0 como B_0 , as variações são mais sensíveis à temperatura de sinterização. Estas variações estão associadas à presença de líquido, que densifica de maneira diferente cada amostra substituída e diminui sensivelmente a porosidade das amostras. Estes fatores

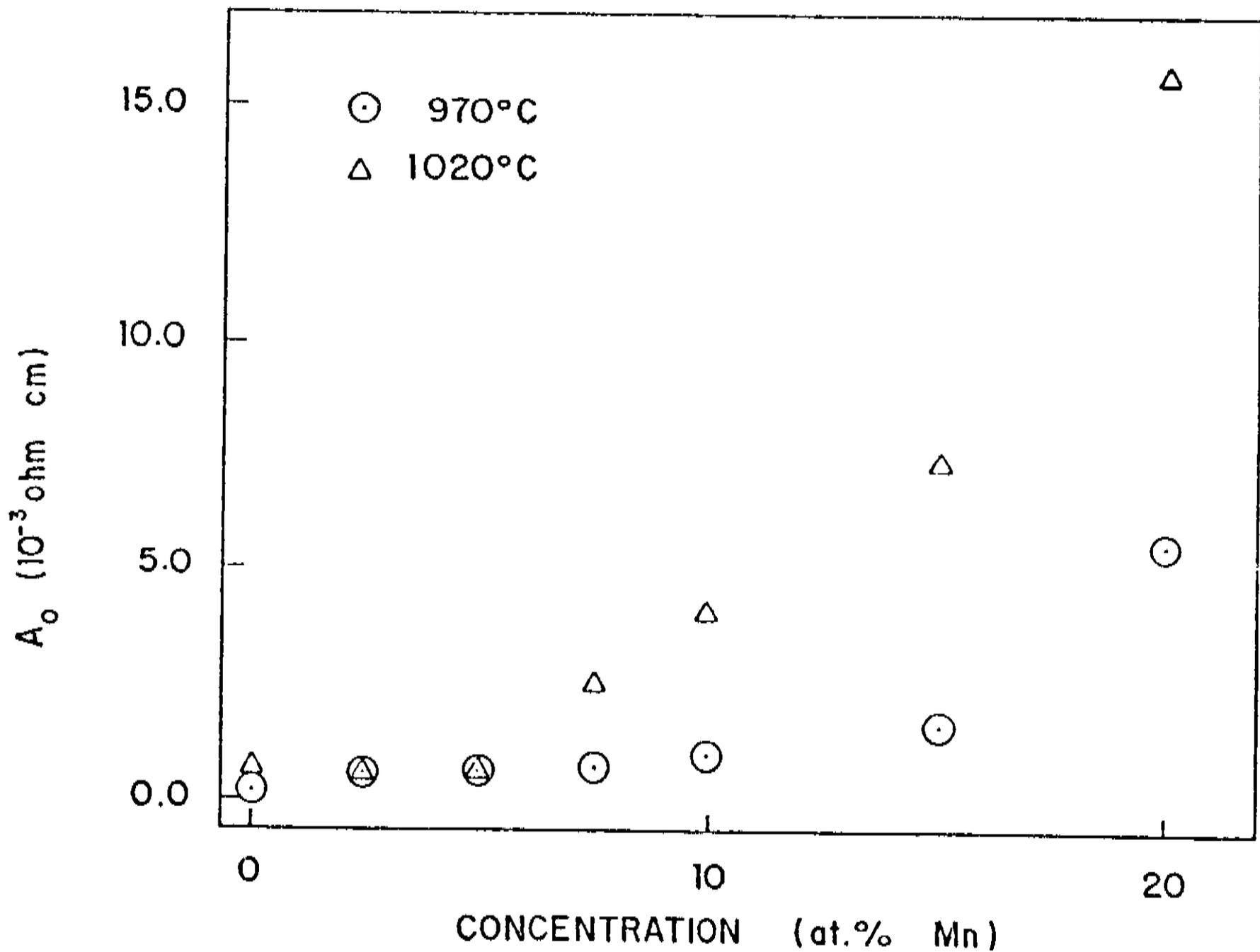


Figura 37 - Dependência do coeficiente independente da temperatura da resistividade elétrica, A_0 , como função da concentração de Mn para os compostos de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$.

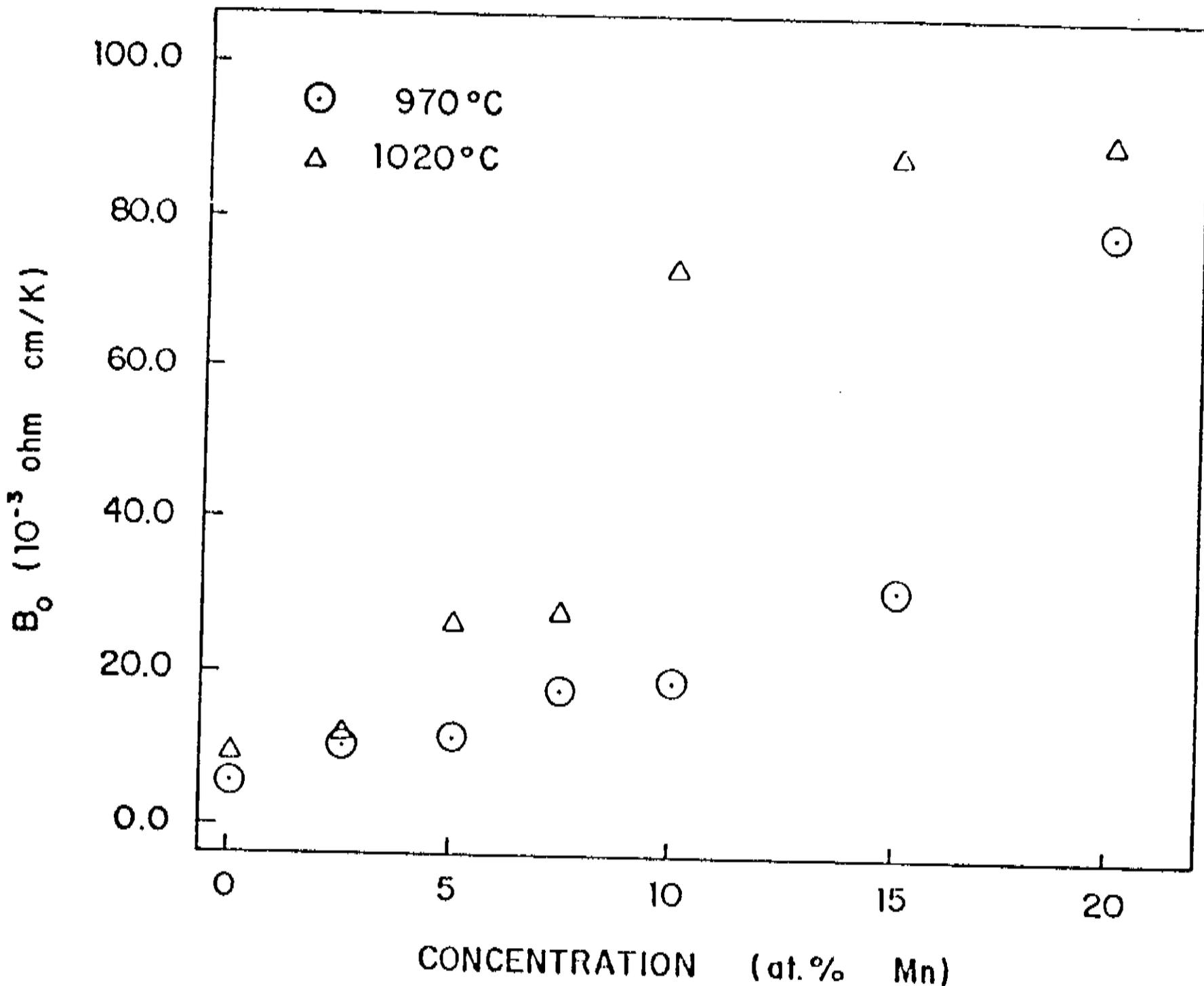


Figura 38 - Dependência do coeficiente dependente da temperatura da resistividade elétrica, B_0 , como função da concentração de Mn para os compostos de $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$.

atuam de maneira diferente para cada temperatura de sinterização, alterando assim, os termos dependente e independente da temperatura da resistividade elétrica nestes materiais. A presença de líquido também determina a estequiometria dos contornos de grãos, fator importante no espalhamento dos portadores de carga, que deve ser sensível à temperatura de sinterização.

REFERÊNCIAS

- 1- M. Ausloos, C. Laurent, H. W. Vanderschueren, A. Rulmont e P. Tarte, *Solid State Commun.* 68, 539 (1988).
- 2- R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Rameika, E. A. Rietman, S. M. Zahurak e G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* 58, 908 (1987).
- 3- J. D. Jorgensen, H. B. Schuttler, D. G. Hinks, D. W. Capone II, K. Zhang, M. B. Brodsky e D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Lett.* 58, 1024 (1987).
- 4- R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, H. K. Mao, C. G. Hadjidakos, P. H. Hor, R. L. Meng e C. W. Chu, *Phys. Rev.* B35, 7238 (1987); erratum *Phys. Rev.* B35, 7238 (1987).
- 5- O. F. de Lima, R. F. Jardim, S. Gama e I. Torriani, in *Progress on High Temperature Superconductivity vol. 9*, editado por R. Nicolisky, R. A. Barrio, O. F. de Lima e R. Escudero, (1988), pág. 441; O. F. de Lima, R. F. Jardim, S. Gama e I. Torriani, comunicação privada.
- 6- J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz e S. A. Sunshine, *Phys. Rev.* B37, 7458 (1988).
- 7- G. Xiao, F. H. Streitz, A. Gavrin, Y. W. Du e C. L. Chien, *Phys. Rev.* B35, 8782 (1987).
- 8- R. Prasad, N. C. Soni, C. V. Tomy, S. K. Malik, S. G.

- Sankar, Y. Xu, E. B. Boltich, R. T. Obermyer, L. N. Yannopoulos e W. E. Wallace, comunicação privada (1988).
- 9- G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Gavrin, F. H. Streitz, A. Bakhshai e C. L. Chien, Phys. Rev. Lett. 60, 1446 (1988).
- 10- Y. Maeno, T. Nojima, Y. Aoki, M. Kato, K. Hoshino, A. Minami e T. Fujita, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L744 (1987).
- 11- J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene, G. W. Hull, M. Eibschutz e S. A. Sunshine, Phys. Rev. B37, 7458 (1988).
- 12- J. F. Bringley, T. M. Chen, B. A. Averill, K. M. Wong e S. J. Poon, Phys. Rev. B38, 2432 (1988).
- 13- T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, N. P. Singh, R. L. Opila, B. Batlogg, L. W. Rupp e D. W. Murphy, Phys. Rev. B36, 8365 (1987).
- 14- D. Stauffer, Phys. Rep. 54, 1 (1979).
- 15- G. Xiao, F. H. Streitz, M. Z. Cieplak, A. Bakhshai, A. Gavrin e C. L. Chien, Phys. Rev. B38, 776 (1988).
- 16- F. H. Streitz, M. Z. Cieplak, G. Xiao, A. Gavrin, A. Bakhshai e C. L. Chien, Appl. Phys. Lett. 52, 927 (1988).
- 17- Veja, por exemplo: M. Gurvich e A. T. Fiory, Phys. Rev. Lett. 59, 1337 (1987), e referências incluídas.
- 18- R. Micnas, J. Ranninger e S. Robaszkiewicz, Phys. Rev. B36, 4051 (1987).
- 19- P. A. Lee e N. Read, Phys. Rev. Lett. 58, 2691 (1987).
- 20- P. W. Anderson e Z. Zhou, Phys. Rev. Lett. 60, 132 (1987).
- 21- Veja, por exemplo: G. Xiao, A. Bakhshai, M. Z.

Cieplak, Z. Tesanovic e C. L. Chien, Phys. Rev. B39, 315 (1989).

22- P. A. Lee e R. V. Ramakrishnan, Rev. Mod. Phys. 57, 287 (1985).

23- J. Kondo, em Solid State Physics vol 23, ed. por H. Ehrenreich, F. Seitz e D. Turnbull, Academic Press, New York (1969), pág. 183.

24- M. Z. Cieplak, G. Xiao, A. Bakhshai e C. L. Chien, submetido ao Physical Review B (1989).

25- P. H. Hor, W. C. Fan, L. S. Chou, R. L. Meng, C. W. Chu, J. M. Tarascon e M. K. Wu, Solid State Commun. 55, 231 (1985).

26- P. Böni, J. D. Axe, G. Shirane, R. J. Birgeneau, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, C. J. Peters, P. J. Picone e T. R. Thurston, Phys. Rev. B38, 185 (1988).

27- W. J. Kossler, J. R. Kempton, X. H. Yu, H. E. Schone, Y. J. Uemura, A. R. Moodenbaugh, M. Suenaga e C. E. Stronach, Phys. Rev. B35, 7133 (1987); W. J. Kossler, J. R. Kempton, A. R. Moodenbaugh, D. Opie, H. Schone, C. E. Stronach, M. Suenaga, Y. J. Uemura e X. H. Yu, Novel Superconductivity, (1987), pág. 757.

28- S. J. Hwu, S. N. Song, J. B. Ketterson, T. O. Mason e K. R. Poeppelmeier, J. Am. Ceram. Soc. 70, C165 (1987).

29- R. S. Roth, K. L. Davis e J. R. Dennis, Adv. Ceram. Mater. 2, 303 (1987).

30- N. M. Hwang, Y. K. Park, H. K. Lee, J. H. Hahn, G. W. Bahng, K. W. Lee, H. G. Moon e J. C. Park, J. Am. Ceram.

- Soc. 71, C210 (1988).
- 31- R. M. German, em Liquid Phase Sintering, Plenum Press - New York, (1985), Cap. 1.
- 32- V. N. Eremenko, Y. V. Naidich e I. A. Lavrinenko, em Liquid Phase Sintering, Consultants Bureau, New York, NY, (1970).
- 33- R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 2, Wiley - New York, (1964), pág. 164-171.
- 34- Veja, por exemplo: M. F. Yan, R. M. Cannon e H. K. Bowen, em Ceramics Microstructures, vol. 76, editado por R. M. Fulrath e J. A. Pask, Wetview, Co., (1977), pág. 276.
- 35- H. Y. Lu e J. S. Bow, J. Am. Ceram. Soc. 72, 228 (1989).
- 36- F. F. Lange e M. M. Hirlinger, J. Am. Ceram. Soc. 70, 827 (1987).
- 37- U. C. Oh, Y. S. Chung, D. Y. Kim e D. N. Yoon, J. Am. Ceram. Soc. 71, 854 (1988).
- 38- F. F. Lange e M. M. Hirlinger, J. Am. Ceram. Soc. 67, 164 (1984).
- 39- S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. F. Davis, G. W. Kammlott e R. A. Fastnacht, Phys. Rev. B37, 7850 (1988).
- 40- H. Küpfer, I. Apfelstedt, R. Flükiger, C. Keiler, R. Meier-Hirmer, B. Runtsch, A. Turowski, U. Wiech e T. Wolf, em Critical Currents in High- T_c Superconductors, Cryogenics (1989), in press.

- 41- J. W. Ekin, A. J. Panson, A. I. Braginski, M. A. Janocko, M. Hong, J. Kwo, S. H. Liu, D. W. Capone e B. Flandermeyer, em Proceedings of the Symp. on High- T_c Superconductors, vol. 11, editado por D. U. Gubser e M. Schluter, Materials Research Society, Pittsburg, (1987) pág. 223.
- 42- A. Jezowski, J. Mucha, K. Bogacki, R. Horyn, Z. Bukowski, M. Horobiowski, J. Rafalowicz, J. Stepien-Damm, C. Sulkowski, E. Trojnar, A. J. Zaleski e J. Klamut, Phys. Let. A122, 431 (1987).
- 43- A. Jezowski, K. Rogacki, R. Horyn e J. Klamut, Physica C 153-155, 1347 (1988).
- 44- C. Uher e A. B. Kaiser, Phys. Rev. B36, 5680 (1987).
- 45- D. T. Morelli, J. Heremans e D. E. Swets, Phys. Rev. B36, 3917 (1987).
- 46- J. Heremans, D. T. Morelli, G. W. Smith e S. C. Strite III, Phys. Rev. B37, 1604 (1988).
- 47- V. Bayot, F. Delannay, C. Dewitte, J. P. Erauw, X. Gonze, J. P. Issi, A. Jonas, M. Kinany-Alaoui, M. Lambricht, J. P. Michenaud, J. P. Minet e L. Piraux, Solid State Commun. 63, 983 (1987).
- 48- M. Lang, T. Lechner, S. Riegel, F. Steglich, G. Weber, T. J. Kim, B. Lüthi, B. Wolf, H. Rietschel e M. Wilhelm, Z. Phys. 69, 459 (1988).
- 49- E. Braun, G. Jachel, B. Rhoden, J. G. Sereni e D. Wohlleben, Z. Phys. 72, 169 (1988).
- 50- T. Laegreid, K. Fossheim, E. Sandvold e S. Julsrud,

Nature 330, 637 (1987).

51- R. Kuentzler, Y. Dossmann, S. Vilminot e S. El Hadígui, Solid State Commun. 65, 1529 (1988).

52- R. F. Jardim, S. Gama, O. F. de Lima e I. Torriani, Phys. Rev. B38, 4580 (1988).

53- R. F. Jardim, S. Gama, O. F. de Lima e S. Zacarelli, Solid State Commun. 68, 835 (1988).

54- R. F. Jardim e S. Gama, Physica C 159, 306 (1989).

55- R. F. Jardim, S. Gama, O. F. de Lima e I. Torriani, IEEE Trans. Magnetism MAG-25, 2307 (1989).

56- R. F. Jardim, S. Gama, O. F. de Lima e I. Torriani, em Progress in High Temperature Superconductivity, vol. 9 (World Scientific Publishing, Singapore, 1988), pág. 283.

57- R. F. Jardim, S. Gama, O. F. de Lima, I. Torriani, A. Paduan-Filho, S. Zacarelli e C. C. Becerra, ibid., pág. 466.

Estudamos a substituição de Cu por Mn em amostras do tipo $YBa_2(Cu_{1-x}Mn_x)_3O_{7-\delta}$, x menor que 0,50. O limite de solubilidade do Mn no composto ortorrômbico $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é muito baixo, menor que $x = 0,05$, fazendo com que a substituição em níveis maiores que o citado, precipite fases adicionais. Estas fases foram determinadas como sendo Y_2BaCuO_5 e $Ba_3Mn_2O_8$. Apesar da precipitação destas fases, a estrutura ortorrômbica do composto 123 é preservada para todas as amostras. Este fato faz com que a temperatura crítica supercondutora ao redor de 92 K seja preservada para todos os compostos.

A adição de Mn nos compostos altera substancialmente suas microestruturas, e nas séries sinterizadas à temperatura de 970°C , provoca um crescimento exagerado dos grãos, induzindo anomalias nas propriedades de transporte de calor como a condutividade e difusividade térmica. O crescimento de grãos está associado à presença do Mn, pois quando sinterizamos amostras deficientes em Cu de estequiometrias $YBa_2(Cu_{1-x})_3O_{7-\delta}$, $x = 0,0, 0,025, 0,05, 0,075, 0,10, 0,15$ e $0,20$, nenhum crescimento anômalo nos grãos foi observado. Estas amostras foram sinterizadas nas temperaturas de $950^\circ, 970^\circ$ e 1020°C e são posicionadas no diagrama de fase ternário, Figura 1, ao longo da reta pontilhada. Estas amostras apresentaram

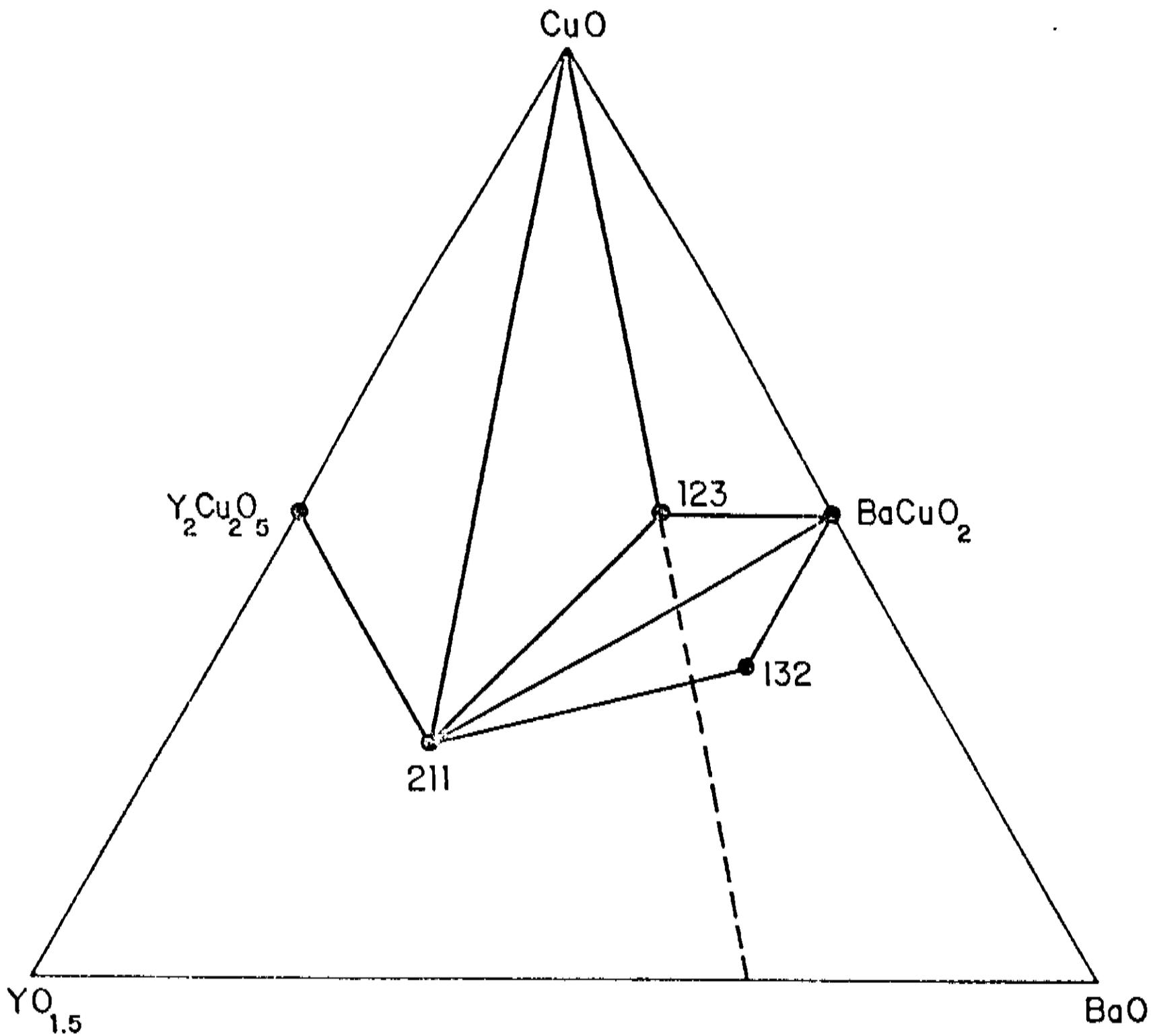


Figura 1 - Diagrama de fase ternário $\text{YO}_{1,5}$ - BaO - CuO . A linha pontilhada ligando a fase 123 com o binário $\text{YO}_{1,5}$ - BaO contém as amostras de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x})_3\text{O}_{7-\delta}$.

T_c ao redor de 92 K, independentemente de suas estequiometrias. Como mostrado no diagrama de fase, elas pertencem ao triângulo de fases 123-211-BaCuO₂, dados estes confirmados por difração de raios-X, como mostrado na Figura 2. Lá, pode ser observado a presença das reflexões pertencentes a estas fases já na amostra com $x = 0,05$, sendo referendadas nas amostras com maiores valores de x .

INTENSITY (ARB. UNITS)

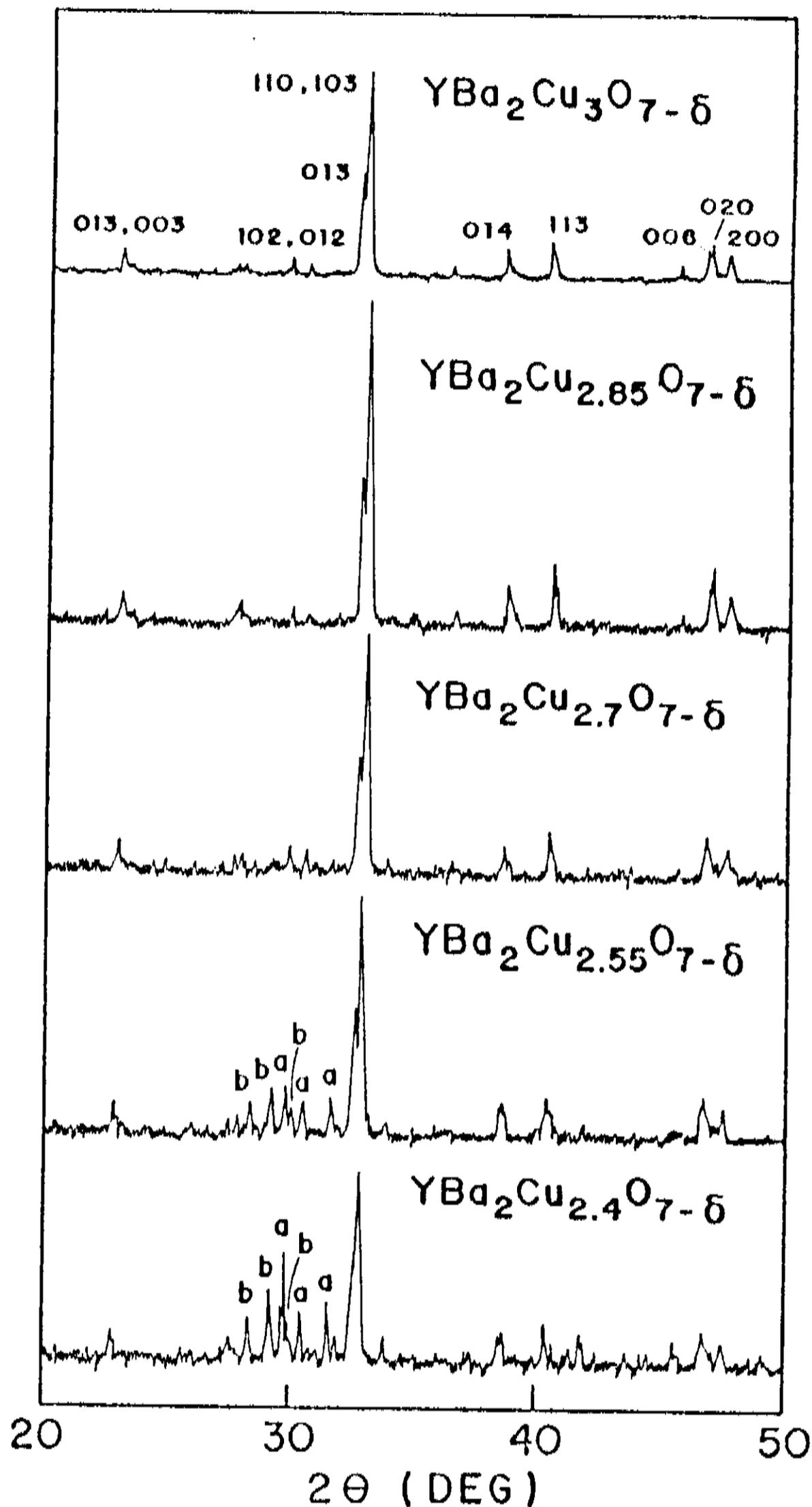


Figura 2 - Difractogramas das amostras de $YBa_2(Cu_{1-x})_3O_{7-\delta}$, $x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15$ e 0.20 . A letra a indica as reflexões pertencentes ao composto Y_2BaCuO_5 e a letra b ao composto binário $BaCuO_2$.