

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

João Frederico Haas Leandro Monteiro

Análise da transição de fase normal-supercondutora dos compósitos
 $[\{Y,Gd\}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-y}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_y$ e
 $\{[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,95}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,05}\}_{1-x}-\{Ag\}_x$

PONTA GROSSA
2015

João Frederico Haas Leandro Monteiro

Análise da transição de fase normal-supercondutora dos compósitos

**$\{Y,Gd\}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-y}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_y$ e
 $\{YBa_2Cu_3O_{7-\delta}\}_{0,95}-\{PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}\}_{0,05}\}_{1-x}-\{Ag\}_x$**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciências – Área de concentração: Física – da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências/Física.

Orientador: Dr. Gerson Kniphoff da Cruz

**PONTA GROSSA
2015**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M778 Monteiro, João Frederico Haas Leandro
Análise da transição de fase normal-supercondutora dos compósitos $[\{ Y, Gd \} Ba_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-y} [PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_y$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,95} [PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,05}]_{1-x} \{ Ag \}_x$ / João Frederico Haas Leandro Monteiro. Ponta Grossa, 2015. 86f.

Tese (Doutorado em Ciências: área de concentração Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz

1. Compósitos. 2. YBCO. 3. PBCO. I. Cruz, Gerson Kniphoff da. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Doutorado em Ciências. IV. T.

CDD: 537.623


TERMO DE APROVAÇÃO


JOÃO FREDERICO HAAS LEANDRO MONTEIRO

“Análise da Transição de fase Normal-Supercondutora dos compósitos $[(Y,Gd) Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}]_{1-y} - [Pr Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}]$ e $[(Y Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta})_{0,95} - [Pr Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}]_{0,05}]_{1-x} - \{Ag\}_x$ ”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

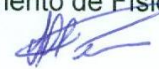
Orientador:


Prof. Dr. Gerson Kniphoff da Cruz
Departamento de Física - UEPG/PR


Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias
Departamento de Física – UFPel/RS

Prof^a. Dra. Rozane de Fátima Turchiello Gomez
Departamento Acadêmico de Física – UTFPR/PR


Prof. Dr. Luiz Américo Alves Pereira
Departamento de Física – UEPG/PR


Prof. Dr. Julio Flemming Neto
Departamento de Física – UEPG/PR


Ponta Grossa, 22 de setembro de 2015

À minha esposa Francielli

AGRADECIMENTOS

A Deus por sua infinita sabedoria, bondade e justiça.

À minha mãe por toda a ajuda e apoio incansável.

À minha esposa por estar ao meu lado me ajudando, apoiando e incentivando em todos os momentos com muito amor e carinho.

Ao professor Dr. Gerson Kniphoff da Cruz pela paciência e dedicação na orientação para a defesa desta tese. Sou muito grato à ajuda.

Aos professores Dr. Alcione Roberto Jurelo e Dr. Pedro Rodrigues Junior por suas orientações no decorrer do meu doutorado.

Ao Dr. Dante Homero Mosca Junior e Dr. José Varalda pelas oportunidades de utilização do PPMS para as medidas magnéticas.

À secretaria Josecler pelas inúmeras ajuda durante toda minha vida acadêmica na UEPG.

Aos meus colegas de doutoramento e estudos.

Aos meus colegas do laboratório de materiais supercondutores, em especial, ao Yuri e Lincoln.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho, como os funcionários do RU, do serviço de limpeza e demais funcionários da UEPG.

A CAPES e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

“As mãos que ajudam são mais sagradas do que os lábios que rezam”

Madre Tereza de Calcutá

RESUMO

Nesta tese analisamos a transição normal-supercondutora dos compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ com $0 < y < 0,1$, $\{[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}\}_{1-x}[\text{Ag}]_x$ com $0 < x < 0,2$ e $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$. Todas as amostras foram preparadas por reação de estado sólido. As análises de raios X mostraram que todos os compósitos formaram a estrutura cristalina ortorrômbica semelhante ao do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supercondutor. As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura mostraram que o praseodímio causa dois efeitos principais: desdobramento em T_{p1} e T_{p2} da transição normal-supercondutora e alargamento da transição afetando principalmente o pico em T_{p2} . As análises das flutuações termodinâmicas permitiram obter expoentes críticos e gaussianos demonstrando que as transições ocorridas em T_{p1} e T_{p2} são genuinamente supercondutoras e não apenas um efeito de granularidade das amostras. Entretanto, a dopagem de 20% de prata no compósito $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ eliminou a segunda transição, indicando que seu surgimento deve estar relacionado possivelmente à uma terceira fase composta por $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em escala nanométrica na região intergrão. Medidas magnéticas confirmaram os valores de temperatura para as transições normal-supercondutora obtida pelas medidas de resistividade elétrica. Além disso, verificou-se que o praseodímio aumenta a densidade de corrente elétrica. O compósito $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ apresentou dupla transição diferentemente da amostra $\text{Gd}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ relatada em outros trabalhos, mostrando que a preparação das amostras na forma de compósito pode apresentar propriedades diferentes.

Palavras chave: compósito, YBCO, PBCO, expoente crítico

ABSTRACT

In this work we analyzed the superconductor-normal transition of the composites $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ with $0 < y < 0,1$, $\{[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}\}_{1-x}[\text{Ag}]_x$ with $0 < x < 0,2$ and $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$. All samples were prepared for solid state reaction method. The X-ray analysis demonstrated that the diffraction patterns are identical to that to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor. The electrical resistivity measurements as a function of temperature demonstrated that praseodymium causes two major effects: splitting in T_{p1} and T_{p2} of the pairing transition and increasing of separation between them mainly affecting the peak in T_{p2} . The analysis of thermodynamic fluctuations have enabled critical and Gaussians exponents demonstrating that transitions at T_{p1} and T_{p2} are genuinely superconducting and not only the effect of granularity of the samples. However, the doping 20% of Ag in the composite $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ quenched the second transition, indicating that its appearance should be possibly related to a third phase given by $\text{Y}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in nanometric scale in the region intergrain. Magnetic measurements confirm the temperature values for the superconductor-normal transitions obtained by electrical resistivity measurements. Furthermore, it was found that the praseodymium increases electric current density. The composite $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ presented double transition differently of sample $\text{Gd}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ reported in other studies, showing that the preparation of samples in the form of composite may exhibit different properties.

Key words: composite, YBCO, PBCO, critical exponent

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. a) tetragonal e b) ortorrômbica.	20
Figura 2 - Estrutura cristalina ortorrômbica do YBCO.	21
Figura 3 - Esquemática da hibridização dos orbitais f do praseodímio com os orbitais p do oxigênio.	23
Figura 4 - Representação esquemática do processo de transição em duas etapas nos supercondutores granulares.	31
Figura 5 - Curva característica da relação entre campo crítico e temperatura crítica para supercondutores a) tipo I b) tipo II.	33
Figura 6 - Densidade de pares de Cooper em função da distância no interior da amostra.	34
Figura 7 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura.	36
Figura 8 - Magnetização em função do campo magnético aplicado.	37
Figura 9 - Representação esquemática da penetração do campo magnético e das correntes de blindagem segundo o modelo de Bean. (a) Penetração do campo magnético (gráfico superior) mantido constante e as correntes de blindagem (gráfico inferior). (b) Caso em que o campo é aumentado até atingir o centro da amostra. (c) Efeito da diminuição do campo magnético após atingir um campo $B_m > B^*$	38
Figura 10 - (a) Curva de histerese de um supercondutor do tipo II com fluxo aprisionado. A linha tracejada seria a magnetização sem fluxo aprisionado. (b) Representação do campo magnético penetrado na amostra segundo o modelo de Bean para os pontos 1 e 2 em (a).	39
Figura 11 - Rampa de temperatura utilizada nos processos de calcinação e sinterização.	42
Figura 12 - Rampa de temperatura utilizada no processo de oxigenação.	42
Figura 13 - Esquemática dos contatos elétricos. Fios <i>a</i> e <i>d</i> são utilizados para a corrente elétrica e <i>b</i> e <i>c</i> para a diferença de potencial.	44
Figura 14 - Representação do painel frontal do resistômetro diferencial.	45
Figura 15 - Resistividade elétrica em função da temperatura.	46
Figura 16 - Padrões de difração de raios X para os compósitos supercondutores $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$	48
Figura 17 - Dependência da resistividade com a temperatura para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ para diferentes concentrações de PBCO.	50
Figura 18 - Dependência da derivada da resistividade elétrica $d\rho/dT$ com a temperatura para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ com diferentes concentrações de PBCO.	51
Figura 19 - Temperaturas T_{p1} e T_{p2} como função da concentração <i>y</i> de PBCO para as amostras supercondutoras $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$	52
Figura 20 - Expoentes obtidos a partir de ajustes lineares das curvas χ_σ^{-1} em função da temperatura para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ com diferentes concentrações de PBCO.	53

Figura 21 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura no processo ZFC com campo de 20 Oe para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (preta), $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ (vermelha) e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ (azul).	56
Figura 22 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura na região próxima a transição NS para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (preta), $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ (vermelha) e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ (azul).	57
Figura 23 - Magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 40 K para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (preta), $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ (vermelha) e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ (azul).	58
Figura 24 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (preta), $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ (vermelha) e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ (azul).	59
Figura 25 - Padrões de difração de raios X para os compósitos supercondutores $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-}[\text{Ag}]_x$	61
Figura 26 - Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-}[\text{Ag}]_x$ para diferentes concentrações de prata. ..	63
Figura 27 - Dependência da derivada da resistividade elétrica $d\rho/dT$ com a temperatura para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-}[\text{Ag}]_x$ com diferentes concentrações de prata.	64
Figura 28 - Temperaturas T_{p1} e T_{p2} como função da concentração x de prata para as amostras $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-}[\text{Ag}]_x$	65
Figura 29 - Diferença entre as temperaturas T_{p1} e T_{p2} como função da concentração x de prata para as amostras $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-}[\text{Ag}]_x$	66
Figura 30 - Expoentes obtidos a partir de ajustes lineares das curvas χ_σ^{-1} em função da temperatura para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-}[\text{Ag}]_x$ com diferentes concentrações de prata.	67
Figura 31 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura no processo ZFC com campo de 20 Oe para as amostras de $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ (preta), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-}[\text{Ag}]_{0,05}$ (vermelha), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-}[\text{Ag}]_{0,1}$ (azul) e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-}[\text{Ag}]_{0,2}$ (magenta).	69
Figura 32 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura na região próxima a transição NS para as amostras de $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ (preta), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-}[\text{Ag}]_{0,05}$ (vermelha), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-}[\text{Ag}]_{0,1}$ (azul) e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-}[\text{Ag}]_{0,2}$ (magenta).	70
Figura 33 - Magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 40 K para as amostras de $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ (preta), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-}[\text{Ag}]_{0,05}$ (vermelha), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-}[\text{Ag}]_{0,1}$ (azul) e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-}[\text{Ag}]_{0,2}$ (magenta).	71
Figura 34 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de YBCO (preta), $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ (vermelha), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-}[\text{Ag}]_{0,05}$ (azul), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-}[\text{Ag}]_{0,1}$ (magenta) e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-}[\text{Ag}]_{0,2}$ (laranja).	72
Figura 35 - Padrão de difração de raios X para o compósito supercondutor $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$	73
Figura 36 - (a) Resistividade elétrica, (b) derivada da resistividade elétrica e (c) χ_σ^{-1} em função da temperatura para o compósito $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$	74

Figura 37 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura no processo ZFC com campo de 20 Oe para a amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$	76
Figura 38 - Magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 40 K para a amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$	77
Figura 39 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para a amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros característicos para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}$ - $[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$	49
Tabela 2 - Expoentes obtidos para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}$ - $[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$	55
Tabela 3 – Dimensões das amostras $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}$ - $[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}$ - $[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ utilizadas nas medidas magnéticas.	55
Tabela 4 - Percentual das fases de prata presente nos compósitos supercondutores $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}$ - $[\text{Ag}]_x$	61
Tabela 5 - Parâmetros característicos para compósitos supercondutores $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}$ - $[\text{Ag}]_x$	62
Tabela 6 - Expoentes obtidos para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}$ - $[\text{Ag}]_x$	68
Tabela 7 – Dimensões das amostras $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$, $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}$ - $[\text{Ag}]_{0,05}$, $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}$ - $[\text{Ag}]_{0,1}$ e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}$ - $[\text{Ag}]_{0,2}$ utilizadas nas medidas magnéticas.	68
Tabela 8 - Parâmetros característicos para o compósito supercondutor $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}$ - $[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$	75
Tabela 9 – Dimensões da amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}$ - $[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ utilizada nas medidas magnéticas.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABX ₃	Fórmula ideal das perovskitas
AgO	Óxido de Prata
AL	Teoria de Azlamazov e Larkin
BaCO ₃	Carbonato de Bário
BaCuO ₃	Perovskita formada por Bário, Cobre e Oxigênio
BaCuO ₂	Perovskita deficiente em oxigênio formada por Bário, Cobre e Oxigênio
BaO	Óxido de Bário
BaTiO ₃	Titanato de Bário
BCS	Teoria formulada por Bardeen, Cooper e Schrieffer
CuO	Óxido de Cobre
CuO ₂	Dióxido de Cobre
CK	Teoria de Char e Kapitulnik
FC	<i>Field Cooling</i>
GBCO	Fase $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Gd ₂ O ₃	Óxido de Gadolínio
GL	Teoria de Ginzburg-Landau
HTSC	Supercondutor de Alta Temperatura Crítica
LTSC	Supercondutor de Baixa Temperatura Crítica
NS	Transição de estado Normal-Supercondutor
PBCO	Fase $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Pr ₆ O ₁₁	Óxido de Praseodímio
RD	Resistômetro Diferencial
RE	Família dos Elementos Terras Raras
REBCO	Fase $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	Composto Cerâmico formado por Ítrio, Cobre, Bário e Oxigênio
YBCO	Fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (também denominada fase 123)
YCuO ₂	Perovskita deficiente em oxigênio formada por Ítrio, Cobre e Oxigênio

YPBCO	Fase $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Y_2O_3	Óxido de Ítrio
ZFC	<i>Zero Field Cooling</i>
3D-XY	Modelo de Acoplamento de Spins em Três Dimensões

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Elemento Químico Prata
Ba	Elemento Químico Bário
Ce	Elemento Químico Cério
Cr	Elemento Químico Cromo
Cu	Elemento Químico Cobre
f_n	Energia Livre de Helmholtz no Estado Normal
f_s	Energia Livre de Helmholtz no Estado Supercondutor
Gd	Elemento Químico Gadolínio
G_{norm}	Energia de Gibbs no Estado Normal
G_{sup}	Energia de Gibbs no Estado Supercondutor
H	Campo Magnético
H_C	Campo Magnético Crítico
J_C	Densidade de Corrente Crítica
M	Magnetização Magnética
M_{\uparrow}	Magnetização Magnética Superior
M_{\downarrow}	Magnetização Magnética Inferior
$N(E_F)$	Número de Estados no Nível de Fermi
Ni	Elemento Químico Níquel
Pm	Elemento Químico Promécio
Pr	Elemento Químico Praseodímio
Tb	Elemento Químico Térbio
T_C	Temperatura Crítica
T_p	Temperatura de Pareamento
$\lambda^{1D,2D,3D}$	Expoente Gaussiano
λ_L	Comprimento de Penetração de London
λ_c	Expoente Crítico
σ_R	Condutividade Elétrica Regular Extrapolada
σ_n	Condutividade Elétrica no Estado Normal
$\Delta\sigma$	Excesso de Condutividade Elétrica
τ_n	Tempo de Relaxação dos Elétrons de Condução
τ_q	Tempo de Relaxação dos Pares de Cooper

Ψ	Função de Onda do Parâmetro de Ordem
k	Parâmetro de Ginzburg-Landau para Supercondutor Tipo I e Tipo II
s	Expoente Granular
δ	Quantidade Perdida de Oxigênio
ε	Temperatura Reduzida
λ	Expoente de Divergência do Excesso de Condutividade
ξ	Comprimento de Coerência
σ	Condutividade Elétrica Medida Experimentalmente
χ	Susceptibilidade Magnética
χ_σ	Derivada do Logaritmo do Excesso de Condutividade Elétrica em Relação a Temperatura
ϕ	Quantum de Fluxo Magnético dos Vórtices
ρ	Resistividade Elétrica

SUMÁRIO

1	Introdução.....	18
2	Fundamentação teórica.....	20
2.1	Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	20
2.2	Sistema $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	22
2.3	Flutuações termodinâmicas.....	25
2.3.1	Teoria de Ginzburg-Landau.....	25
2.3.2	Flutuações na condutividade elétrica acima de T_c	27
2.3.3	Efeito da não-homogeneidade nas flutuações gaussianas.....	29
2.3.4	Flutuações na condutividade elétrica abaixo de T_c	30
2.4	Propriedades magnéticas.....	32
2.4.1	Magnetização.....	35
2.4.2	Modelo de Bean.....	36
3	Procedimento Experimental.....	41
3.1	Preparação das amostras.....	41
3.2	Difração de raios X.....	43
3.3	Resistividade elétrica.....	43
3.4	Método de análise de expoentes gaussianos e críticos.....	45
3.5	Magnetização.....	47
4	Resultados e Discussões.....	48
4.1	Compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$	48
4.1.1	Difratogramas de raios X.....	48
4.1.2	Medidas de resistividade elétrica.....	49
4.1.3	Flutuações termodinâmicas.....	52
4.1.4	Medidas magnéticas.....	55
4.2	Compósitos $\{[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}\}_{1-x}-\{\text{Ag}\}_x$	60
4.2.1	Difratogramas de raios X.....	60

4.2.2	Medidas de resistividade elétrica	62
4.2.3	Flutuações termodinâmicas.....	66
4.2.4	Medidas magnéticas	68
4.3	Compósito $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$	73
4.3.1	Difratogramas de raios X	73
4.3.2	Medidas de resistividade elétrica e Flutuações termodinâmicas.....	73
4.3.3	Medidas magnéticas	75
4.4	Discussão geral.....	78
5	Conclusões.....	81
	Referências bibliográficas.....	83

1 Introdução

A supercondutividade tem sido amplamente estudada desde a sua descoberta, uma vez que os materiais supercondutores apresentam propriedades elétricas e magnéticas de grande interesse científico e tecnológico. Uma das grandes limitações impostas às aplicações tecnológicas dos materiais supercondutores está na temperatura na qual estes materiais atingem o estado supercondutor, denominada de temperatura crítica (T_c). Com a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC)¹ ampliaram-se as possibilidades de aplicações da supercondutividade e, conseqüentemente, também aumentaram os esforços para entender os fenômenos associados a estes materiais, não existindo, ainda, uma teoria fechada que explique completamente os HTSC, uma vez que a teoria BCS^{2,3} explica os mecanismos para a supercondutividade de baixa temperatura crítica (LTSC).

O primeiro material a apresentar o estado supercondutor acima de 77 K, temperatura de liquefação do nitrogênio, foi o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)⁴. Inúmeros trabalhos investigaram as substituições químicas no sítio do Y por elementos da família das terras raras⁵ com o intuito de obter informações sobre o mecanismo da supercondutividade em altas temperaturas, investigar a ordenação magnética e efeitos do campo cristalino além das propriedades como o campo magnético crítico e corrente crítica. De maneira geral, verificou-se que a substituição do ítrio por esses elementos não altera significativamente as propriedades supercondutoras, ficando comumente esta família denominada de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (REBCO), sendo RE os elementos terras raras com exceção dos átomos Ce, Tb, Pm e Pr. Os elementos Ce e Tb não formam a mesma estrutura cristalina do YBCO e o Pm é um material radioativo obtido de subprodutos da fissão de urânio, portanto não é encontrado de forma natural. Quando o Y é substituído pelo Pr ocorre supressão da supercondutividade, embora haja a formação da mesma estrutura cristalina do YBCO. Dessa maneira, o Pr merece uma atenção especial e, os efeitos provocados pela sua substituição no sítio do Y no sistema YBCO ainda não são bem compreendidos.

Para a substituição parcial do ítrio no formato $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YPBCO), há uma transição supercondutora-isolante para x aproximadamente igual a 0,56⁶. Os modelos para explicar a temperatura crítica em função de x incluem preenchimento

de buracos⁶, quebra de pares de Cooper⁷, localização de buracos⁸, hibridização⁹ e percolação¹⁰. Contudo, há também evidências experimentais para a supercondutividade no $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PBCO). Blackstead et al. relataram supercondutividade no PBCO na forma de pó e em filmes finos¹¹, enquanto, Zhou et al. relataram supercondutividade em monocristais¹².

Foi relatado em estudos envolvendo flutuações na magnetocondutividade de monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a presença de duas transições genuínas supercondutoras^{13,14}. Barros et al. discute que estas duas transições podem resultar de uma separação de fases, decorrente de uma morfologia supercondutora altamente não convencional^{13,14}. Yoshida observou nos compostos de YPBCO que as propriedades de transporte dos cupratos dopados com Pr têm refletido um processo de percolação no qual o material pode ser pensado como um composto cristalino misto constituído por dois tipos de elementos estruturais baseados em sítios de Y e Pr^{15,16}. Segundo este modelo, a transição supercondutora-isolante poderia ser determinada por limites de percolação^{15,16}. Além disso, Yoshida et al. estudaram as propriedades de transporte em compósitos constituídos pelos cupratos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, e observaram que a resistência elétrica e o diamagnetismo foram influenciados pela presença de uma terceira fase $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ produzida em torno dos contornos de grãos de YBCO e PBCO¹⁷. Como discutido pelos autores, a estrutura do compósito pode ser considerada como dois sistemas de percolação com resoluções nas escalas nanométrica e micrométrica¹⁷.

Por isso, com objetivo de suprimir a formação da terceira fase $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ produzida em torno dos contornos de grãos de YBCO e PBCO sugerida por Yoshida et al.¹⁷ investigou-se o efeito da fase $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ na transição normal-supercondutora (NS) nos compósitos $[\{\text{Y,Gd}\}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ e o efeito da dopagem de prata nos compósitos $\{[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}\}_{1-x}-\{\text{Ag}\}_x$.

No capítulo 2 está relatada a fundamentação teórica contendo como assuntos a estrutura dos sistemas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, flutuações termodinâmicas e propriedades magnéticas. No capítulo 3 temos o procedimento experimental tratando de como foram preparadas as amostras, as técnicas utilizadas para análises como a difração de raios X, medida de resistividade elétrica, análise

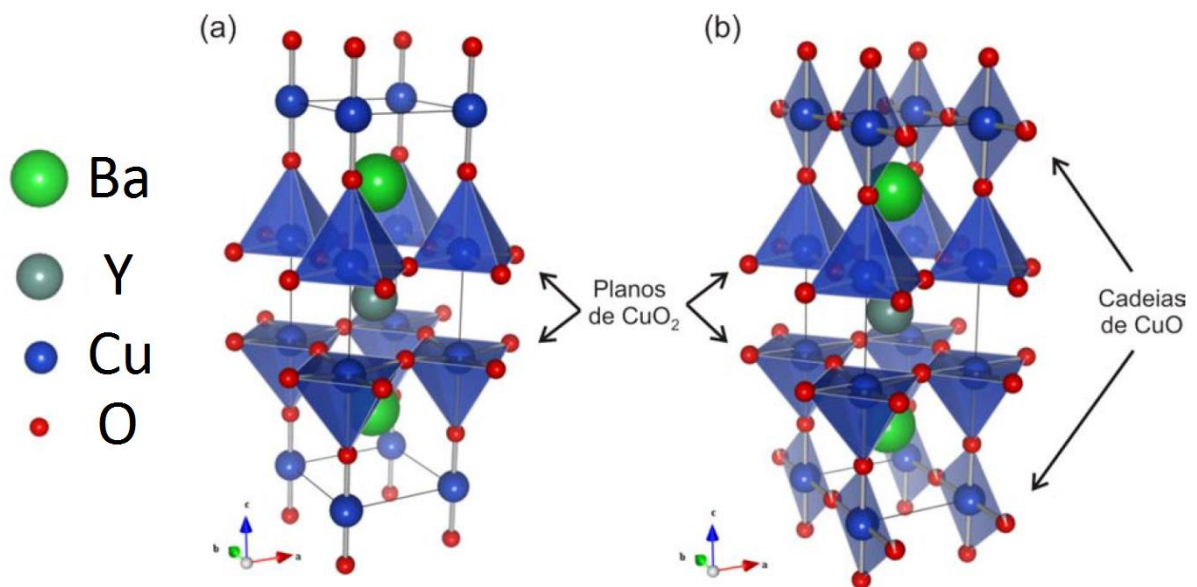
de expoentes críticos e medidas de magnetização. No capítulo 4 contêm as informações sobre os resultados obtidos e suas respectivas discussões e finalizando este trabalho, temos no capítulo 5 as conclusões e em seguida as referências bibliográficas.

2 Fundamentação teórica

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

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foi descoberto em 1987 pelo grupo de Wu⁴ e tornou-se o material supercondutor mais estudado até o momento, possuindo uma temperatura crítica em torno de 92 K. O YBCO pode apresentar estrutura cristalina tetragonal quando $0,65 < \delta < 1$ ou ortorrômbica quando $\delta < 0,65$, porém, a supercondutividade se apresenta apenas quando o YBCO possui estrutura ortorrômbica. Na figura 1 podemos visualizar o composto YBCO com estrutura tetragonal no quadro *a* e ortorrômbica no quadro *b*

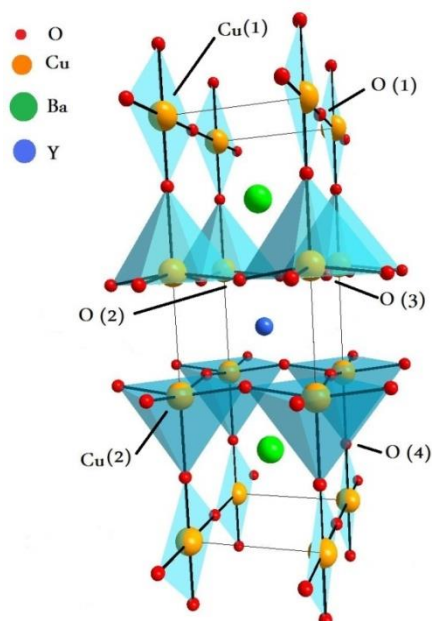
Figura 1 - Estrutura cristalina do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. a) tetragonal e b) ortorrômbica.



Fonte: Ref. 18.

Muitos dos supercondutores de alta temperatura crítica possuem estruturas que são variações das chamadas perovskitas. O composto protótipo das perovskitas é o titanato de bário, BaTiO_3 , e sua forma ideal é ABX_3 , sendo formado por cubos onde os elementos aparecem na proporção 1:1:3. Os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não metálicos. O elemento A está localizado no centro de cada cubo, 8 elementos tipo B ocupam os vértices, e os ânions X se situam nos pontos médios das 12 arestas do cubo. Existem diversas variedades de perovskitas, seja mantendo a sua estrutura ideal ou apresentando modificações, e incluindo diferentes elementos. A estrutura cristalina do YBCO pode ser interpretada como sendo formada por um empilhamento de três estruturas perovskitas; BaCuO_3 , YCuO_2 e BaCuO_2 . As duas últimas tem um oxigênio a menos em cada célula unitária, de forma que estes materiais são denominados comumente como perovskitas deficientes em oxigênio. O sistema YBCO é formado por uma estrutura de planos paralelos. Da região central para as extremidades temos: um plano com átomos de Y localizado entre dois planos de CuO_2 . Em seguida, têm-se dois planos de BaO e finalmente mais dois planos de CuO . Esta estrutura é mostrada na figura 2 onde podemos observar que os planos CuO tem uma vacância de oxigênio na direção **a**, fazendo com que a célula unitária se comprima levemente, o que resulta numa distorção da célula, com $a < b$.

Figura 2 - Estrutura cristalina ortorrômbica do YBCO.



Nomeamos O(1) aos átomos de oxigênio localizados nas cadeias CuO. Os átomos de oxigênio localizados nos planos de CuO₂ são denominados de O(2) e O(3), diferenciando-os se estão alinhados ou não com os oxigênios das cadeias de CuO. Os átomos de oxigênio nos planos de BaO são denominados como O(4). Os átomos de cobre são representados pelas denominações Cu(1) e Cu(2) dependendo se estão localizados nas cadeias ou planos, respectivamente.

2.2 Sistema PrBa₂Cu₃O_{7-δ}

Desde a descoberta do YBCO houve grande interesse na substituição de diferentes elementos nos sítios deste material. De acordo com a literatura, a substituição do átomo ítrio por elementos das terras raras não apresentam efeitos relevantes sobre as suas propriedades supercondutoras⁵, sendo exceções os elementos Ce e Tb que não formam a fase 123, o elemento Pm por não ser estável e, finalmente, o elemento Pr.

A substituição parcial de Pr nas diferentes famílias de HTSC tem sido bastante estudada⁵⁻¹⁷. No sistema REBa₂Cu₃O_{7-δ} os efeitos do Pr ainda não são totalmente compreendidos. Mesmo com trabalhos mais recentes²⁰ ainda há grande controvérsia a respeito se o PBCO é um material supercondutor ou não. Este composto tem sido considerado por muito tempo como um semiconductor antiferromagnético com temperatura de Néel próximo de 17 K²¹. No sistema REBa₂Cu₃O_{7-δ}, a substituição parcial por Pr nos sítios da RE tende a destruir a supercondutividade proporcionalmente à sua concentração. É observado que a sua temperatura crítica diminui com o aumento da concentração de Pr, sendo que a partir de um valor crítico da concentração de Pr, que depende do elemento RE, o material deixa de ser supercondutor^{5,6}.

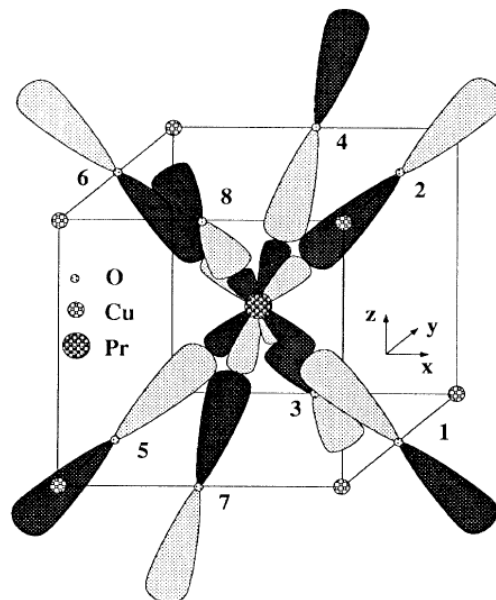
Em aplicações tecnológicas, filmes finos de PBCO têm sido largamente utilizados na forma de barreiras isolantes em super-redes e dispositivos de junções Josephson baseados em materiais HTSC²². Sob o ponto de vista da física básica, o PBCO tem sido investigado por ser o único isolante ferromagnético, que substituindo o íon de terra rara é isoestrutural com a família dos cupratos supercondutores do tipo REBCO. Esta exceção constitui um dos mais interessantes casos de supressão da supercondutividade nos cupratos de alta temperatura crítica. A constatação de o

composto PBCO ser isoestrutural ao sistema YBCO e não apresentar propriedades supercondutoras tem estimulado um grande número de investigações no sentido de compreender o comportamento físico deste sistema e também dos compostos YBCO/PBCO. Diferentes modelos foram desenvolvidos no intuito de explicar por que o composto com Pr é não supercondutor^{6,7,8,9,10,15,23,24}.

Existem algumas teorias tentando explicar a causa do PBCO não ser supercondutor. De maneira resumida as teorias podem ser agrupadas em três grupos.

- **Hibridização de orbitais:** neste modelo a supressão da supercondutividade é devida ao fato de que um dos orbitais f do Pr possui seus lóbulos dirigidos diretamente aos oxigênios, ocorrendo um acoplamento com seus orbitais p. Com este acoplamento surge uma banda acima do nível de Fermi e desta forma acaba ocorrendo um preenchimento dos buracos nos planos cupratos, que seriam os responsáveis pela supercondutividade. Na figura 3 podemos visualizar a hibridização dos orbitais do praseodímio com os orbitais do oxigênio.

Figura 3 - Esquematização da hibridização dos orbitais f do praseodímio com os orbitais p do oxigênio.



Fonte: Ref. 23.

- **Quebra de pares:** nesta teoria se estabelece que a presença de impurezas ou íons magnéticos atua de forma a quebrar os pares de

Cooper e, conseqüentemente, destruindo a supercondutividade. Neste modelo, o valor da temperatura crítica varia linearmente com a quantidade de impureza x no limite de baixos valores

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

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

- Preenchimento de buracos: este modelo propõe que a supercondutividade é suprimida devido ao fato que a valência do Pr pode ter valores mistos entre +3 e +4, diferente de outros membros das terras raras que tem valência +3. Os autores que são a favor deste modelo supõem que o valor da valência efetiva do Pr, quando está ocupando o lugar do átomo RE, estaria perto de +4. Esse excesso de carga preencheria os buracos dos planos CuO, que seriam os responsáveis pela supercondutividade.

Embora o sistema PBCO seja considerado como um material não supercondutor, alguns pesquisadores relataram a existência de supercondutividade neste composto. Resultados recentes de vários grupos de pesquisa^{11,12,20} mostram indícios claros de que sobre certas condições o sistema PBCO pode apresentar comportamento supercondutor. Os primeiros indícios de supercondutividade no PBCO foram encontrados em filmes finos, onde foi observada uma diminuição na resistividade elétrica a partir de 92 K. Zou et al¹² observaram supercondutividade no composto PBCO na forma de monocristal analisando a susceptibilidade magnética. A transição do estado normal para a supercondutora ocorre em temperaturas abaixo de 80 K. São encontrados também relatos de constatação da supercondutividade em amostras de PBCO policristalinas processadas pelo método sol-gel²⁰.

2.3 Flutuações termodinâmicas

Quando um supercondutor é resfriado abaixo de sua temperatura crítica além do aumento abrupto da condutividade há mudanças abruptas em outras quantidades físicas tais como a magnetização, calor específico, condutividade térmica, entre outras. Todas essas mudanças ocorrem na mesma temperatura, conhecida como temperatura de transição, devido essencialmente a mudanças microscópicas no sistema eletrônico do material. A mudança entre o estado normal e supercondutor é uma transição de fase termodinâmica bem definida, surgindo um novo estado condensado abaixo de T_c , onde os pares de elétrons são fortemente correlacionados.

A existência do efeito Meissner, caracterizado pelo diamagnetismo perfeito, torna possível a aplicação da termodinâmica no estudo da supercondutividade. Portanto, a energia livre torna-se uma importante variável para a transição entre os estados normal e supercondutor. A diferença de energia livre entre dois estados define a mudança global de energia, como ocorre na transição supercondutora.

2.3.1 Teoria de Ginzburg-Landau

A teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau (GL) foi inspirada nas ideias de Landau para as transições de fase de segunda ordem e seu ponto fundamental é a identificação de um parâmetro de ordem que tende a zero continuamente quando a temperatura cresce e se aproxima da temperatura crítica T_c . No caso da transição supercondutora, esta descrição de campo médio fornece resultados surpreendentemente corretos.

A teoria GL se aplica apenas nas vizinhanças imediatas da temperatura crítica. Uma vez que todos os pares de Cooper condensam no mesmo estado, a fase supercondutora corresponde a um estado quântico macroscópico, descrita por uma função de onda $\Psi(\vec{r})$ que define o parâmetro de ordem do sistema. Esta função de onda é, em geral, uma função complexa cujo módulo ao quadrado pode ser interpretado como a densidade de pares de Cooper, ou seja, $|\Psi(\vec{r})|^2 = n_s$. Além de variar com a temperatura, a função de onda também varia em resposta a campos eletromagnéticos aplicados. As variações de $\Psi(\vec{r})$ são determinadas a partir da energia livre²⁵

$$f_s(\Psi, \vec{B}, T) = f_n(T) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} | -i\hbar\nabla_{\vec{r}}\Psi - e^*\vec{A}\Psi |^2 + \frac{\vec{B}^2}{8\pi} \quad (2)$$

onde \vec{B} é o campo magnético, m^* é duas vezes a massa do elétron, e^* é duas vezes a carga elétrica do elétron, f_n a energia no estado normal, \vec{A} é o potencial vetor e f_s a energia no estado supercondutor. A minimização da equação (2) em relação ao parâmetro de ordem conduz a uma das equações fundamentais da teoria GL, dada por

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi - \frac{1}{2m^*} (i\hbar\nabla_{\vec{r}} + e^*\vec{A})^2\Psi = 0 \quad (3)$$

A equação diferencial (3) fornece $\Psi(\vec{r})$ desde que conheçamos o potencial vetor. Esta equação pode ser aplicada em um sistema unidimensional, que na ausência de campo magnético fornece o parâmetro $\xi(T)$, dado por

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \right)^{1/2} = \xi(0)|\varepsilon|^{-1/2} \quad (4)$$

sendo $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ a temperatura reduzida e $\xi(0)$ a amplitude. O parâmetro $\xi(T)$ é o comprimento de coerência GL, que diverge quando $T \rightarrow T_c$ e pode ser compreendido como representação da variação espacial do parâmetro de ordem.

Por outro lado, quando a energia livre é minimizada em relação ao potencial vetor, se obtém uma equação para a densidade de corrente \vec{j} , ou seja,

$$\vec{j} = \nabla_{\vec{r}} \times \vec{B} = \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\Psi^* \nabla_{\vec{r}} \Psi - \Psi \nabla_{\vec{r}} \Psi^*) - \frac{(e^*)^2}{m^*} |\Psi|^2 \vec{A} \quad (5)$$

Esta equação é conhecida como segunda equação de GL e está associada ao comprimento de penetração, dado por

$$\lambda = \left(\frac{\mu_0 (e^*)^2 |\Psi(\vec{r})|^2}{m^*} \right)^{-1/2} \quad (6)$$

As equações (3) e (5) são as equações fundamentais da teoria GL. A primeira fornece o parâmetro de ordem e a segunda fornece as correntes, ou seja, a resposta diamagnética do supercondutor frente à aplicação de um campo magnético.

Acima de T_c a densidade de pares de Cooper é muito pequena, de modo que termos de ordens mais altas podem ser desprezados nas expansões da energia livre. Nas situações em que temos $\vec{A} = 0$ e expandindo o parâmetro de ordem em uma série de Fourier, podemos calcular a média térmica da densidade de pares de Cooper, que resulta na probabilidade de ocorrência de um determinado valor de $\Psi(\vec{r})$ no espaço de Fourier. A probabilidade da ocorrência de uma determinada componente de Fourier $\Psi_{\vec{q}}$ é dada por

$$w(\Psi_{\vec{q}}) \propto e^{\left(\frac{|\Psi_{\vec{q}}|^2}{2\langle |\Psi_{\vec{q}}|^2 \rangle} \right)} \quad (7)$$

em que $\langle \dots \rangle$ esta ligado a uma média termodinâmica. Este resultado indica que a distribuição de probabilidades das amplitudes de Fourier é gaussiana. Por esta razão, as flutuações que podem ser descritas pela teoria GL também recebem o nome de flutuações gaussianas.

2.3.2 Flutuações na condutividade elétrica acima de T_c

A principal manifestação das flutuações na condutividade elétrica acima de T_c , também denominada paracondutividade, é devida ao aparecimento de pares de Cooper metaestáveis com tempo de vida muito curto. A presença desses pares de Cooper evanescentes acima de T_c origina canais adicionais não dissipativos para a corrente elétrica.

A condutividade na fase normal é dada pela fórmula de Drude²⁶

$$\sigma_n = \frac{e^2}{m} n \tau_n \quad (8)$$

onde n é a densidade de elétrons de condução na fase normal e τ_n é o tempo de relaxação. Por analogia, espera-se que as flutuações supercondutoras contribuam com um termo adicional dado por

$$\Delta\sigma = \frac{(e^*)^2}{m^*} \sum_{\vec{q}} \langle |\Psi_{\vec{q}}|^2 \rangle \frac{\tau_{\vec{q}}}{2} \quad (9)$$

sendo $\tau_{\vec{q}}$ o tempo de relaxação de uma flutuação supercondutora. Substituindo-se os valores

$$\tau_{\vec{q}} = \frac{\hbar\gamma}{\alpha(1+q^2\xi^2)} \quad (10)$$

e

$$\langle |\Psi_{\vec{q}}|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V\alpha(1+q^2\xi^2)} \quad (11)$$

previstos pela teoria de GL dependente do tempo, o excesso de condutividade pode ser escrito como

$$\Delta\sigma = \frac{k_B T}{V} \frac{(e^*)^2}{m^*} \frac{\hbar\gamma}{\alpha^2} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{(1+q^2\xi^2)^2} \quad (12)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e $\gamma = \frac{\tau_0\alpha}{\hbar}$. A soma em \vec{q} pode ser transformada numa integral que dependerá da dimensionalidade da amostra. Essa solução descreve o resultado obtido por Azlamazov e Larkin (AL)²⁷ para três dimensões (3D), duas dimensões (2D) e uma dimensão (1D)

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)} \varepsilon^{-1/2} \quad (3D)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar s} \varepsilon^{-1} \quad (2D) \quad (13)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{\pi e^2 \xi(0)}{16\hbar a} \varepsilon^{-3/2} \quad (1D)$$

sendo $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ a temperatura reduzida, s a espessura do filme e a é a área da seção transversal do filamento no caso unidimensional.

Nas proximidades imediatas da temperatura crítica, as flutuações supercondutoras tornam-se grandes e correlacionadas, deixando de se comportar como previsto por uma teoria de campo médio, como a teoria de GL. Essas interações fazem com que diversas propriedades tendam a zero, ou seja, divirjam com expoentes diferentes daqueles calculados pela teoria de GL.

O regime genuinamente crítico é feito com base na teoria de *scaling* dinâmico²⁸, que prediz que a paracondutividade diverge como

$$\Delta\sigma \approx \varepsilon^{-\lambda} \quad (14)$$

sendo

$$\lambda = \nu(2 + z - d - \eta) \quad (15)$$

onde d é a dimensionalidade do espaço, ν é o expoente crítico para o comprimento de coerência, z é o expoente crítico dinâmico e η é aproximadamente zero para sistemas homogêneos. Utilizando-se o modelo 3D-XY²⁹ é possível calcular que $\nu \approx 0,67$ para toda a região crítica. Lobb³⁰ propôs que a região crítica pode ser dividida em dois regimes, um estático e um dinâmico. No regime estático temos que $z = 2$, então, considerando em três dimensões temos

$$\lambda = 0,67(2 + 2 - 3 - 0) = 0,67 \quad (16)$$

Em regiões mais próximas de T_c , o regime crítico torna-se dinâmico, sendo neste caso $z = 3/2$ de maneira que

$$\lambda = 0,67(2 + 3/2 - 3 - 0) = 0,33 \quad (17)$$

2.3.3 Efeito da não-homogeneidade nas flutuações gaussianas

O modelo de AL para flutuações da condutividade foi desenvolvido para materiais homogêneos. De forma a estender estes resultados para materiais não-homogêneos, Char e Kapitulnik (CK)³¹ modificaram a teoria de AL e aplicaram ao

modelo de percolação. No modelo CK define-se um comprimento de correlação ξ_p , sendo o material considerado homogêneo para escalas de comprimento L maiores que ξ_p . Contudo, para $L < \xi_p$ os efeitos da não-homogeneidade se tornam relevantes e o material é considerado como um fractal de dimensão \tilde{d} . Nessa condição, a paracondutividade AL é descrita como

$$\Delta\sigma_{CK} \approx \varepsilon^{-\tilde{\lambda}} \quad (18)$$

sendo

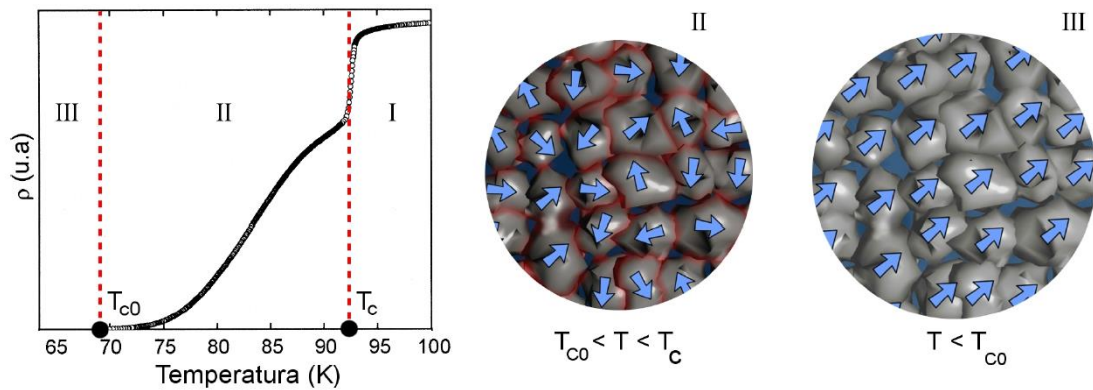
$$\tilde{\lambda} = 2 - \frac{\tilde{d}}{2} \quad (19)$$

Este resultado, em geral, corresponde a dimensões fractais.

2.3.4 Flutuações na condutividade elétrica abaixo de T_c

A transição de fase normal-supercondutora para materiais granulares pode ser descrita por um processo em duas etapas. A primeira etapa ocorre na transição do estado normal para a região denominada paracoerente abaixo de T_c , na qual a amplitude do parâmetro de ordem dos grãos possui valor fixo embora haja flutuações na fase. A segunda etapa se dá pela transição do estado paracoerente para o estado denominado coerente abaixo de T_{c0} , na qual o parâmetro de ordem além de possuir amplitude constante as fases dos grãos se tornam coerentes, formando um estado em que existe uma ordem de longo alcance. Este processo está ilustrado na figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática do processo de transição em duas etapas nos supercondutores granulares.



Fonte: Ref. 18.

Peyral e colaboradores³² propuseram um hamiltoniano de tunelamento de pares generalizado para descrever a transição paracoerente-coerente

$$H = -\sum_{i,j} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j) \quad (20)$$

sendo J_{ij} a energia de acoplamento entre os grãos i, j e $\theta_i - \theta_j$ é a diferença de fase entre os grãos i, j . Esta expressão é análoga ao hamiltoniano de um sistema de spins XY acoplados através da energia de troca J_{ij} . Deste modo é possível modelar o acoplamento entre os grãos como uma interação de troca ferromagnética entre spins. A analogia com o modelo magnético implica na ocorrência de uma transição de fase de segunda ordem para a fase coerente na temperatura T_{c0} . Esta transição ocorre via efeito percolativo que é fortemente dependente das propriedades meso e macroscópicas do sistema supercondutor. A fenomenologia crítica pode ser descrita como um modelo 3D-XY de um sistema desordenado dado por

$$\Delta\sigma \approx \varepsilon_0^{-s} \quad (21)$$

em que s é o expoente crítico.

2.4 Propriedades magnéticas

Quando aplicamos um campo magnético num material supercondutor no estado normal, $T > T_c$, e o resfriamos abaixo de sua temperatura crítica, observamos a expulsão do campo magnético do interior do material. Isso ocorre devido a correntes superficiais que surgem na amostra que tendem a cancelar a indução magnética no seu interior. Este fenômeno é chamado de efeito Meissner. No caso mais simples, o supercondutor comporta-se como um diamagneto perfeito, onde temos no seu interior $\vec{B} = 0$ e $\vec{M} = -\vec{H}$. O efeito Meissner é uma das principais características que diferencia um supercondutor de um condutor perfeito.

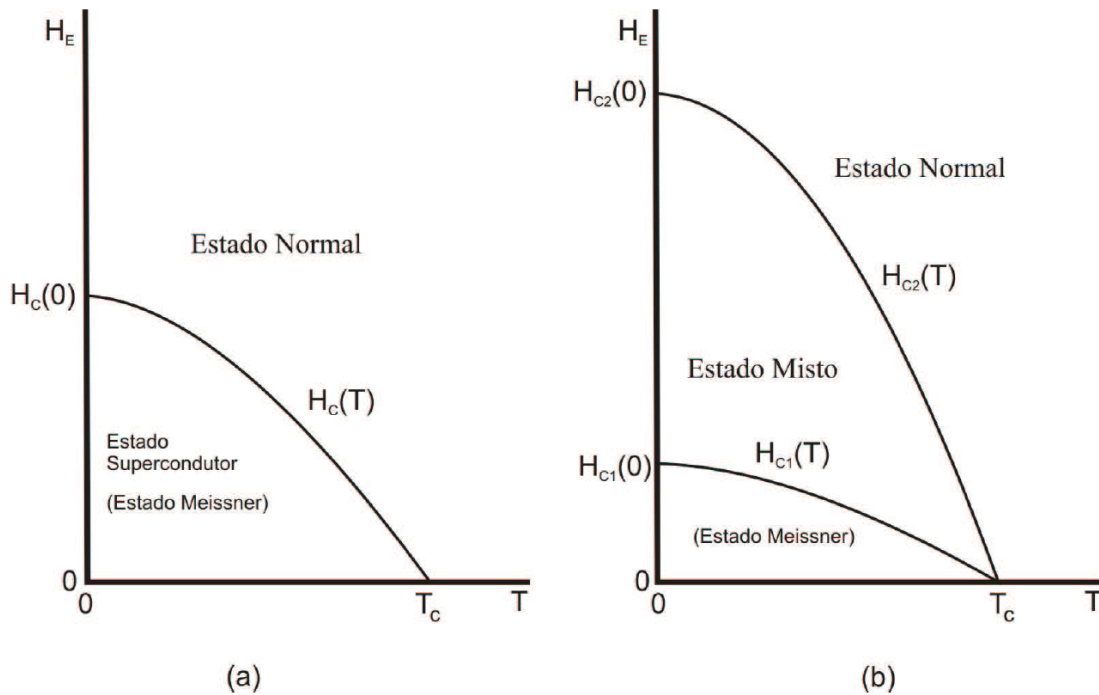
Embora o efeito Meissner seja uma propriedade dos supercondutores, o seu surgimento é relacionado com a intensidade do campo magnético aplicado. Os materiais supercondutores são classificados como tipo I ou tipo II, conforme sua interação com o campo magnético externo. Os supercondutores do tipo I passam do estado supercondutor para o estado normal de maneira abrupta quando o campo magnético aplicado é maior que o campo crítico H_c , enquanto que nos supercondutores do tipo II a mudança de estado ocorre de maneira gradativa a partir de um campo crítico mínimo H_{c1} , em que a fase normal coexiste com a fase supercondutora, ocorrendo a transição completa para o estado normal quando o campo magnético aplicado supera um determinado valor de campo, denominado de campo crítico superior H_{c2} .

Tanto os supercondutores do tipo I quanto do tipo II possuem variação do campo magnético crítico com a temperatura. Empiricamente os supercondutores do tipo I variam com a temperatura de acordo com³³

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (22)$$

A figura 5 mostra a relação do campo magnético crítico com a temperatura crítica para ambos os tipos de supercondutores

Figura 5 - Curva característica da relação entre campo crítico e temperatura crítica para supercondutores a) tipo I b) tipo II.

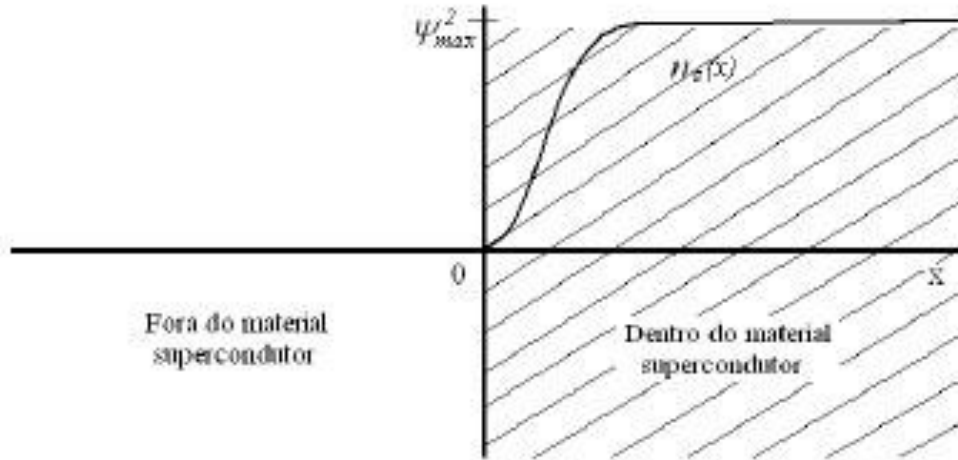


Fonte: adaptado da Ref. 34.

Na região entre H_{c1} e H_{c2} nos supercondutores do tipo II o efeito Meissner é incompleto e se estabelece um estado misto no qual ocorre penetração parcial do fluxo magnético. A profundidade dessa região superficial é chamada profundidade de penetração de London λ_L .

Outro parâmetro importante dos supercondutores é o comprimento de coerência. Ele mede a distância de correlação dos pares de Cooper. Na interface do estado normal-supercondutor, a densidade dos pares de Cooper não vai abruptamente do zero até um valor qualquer no *bulk* da amostra, mas aumenta suavemente, conforme pode ser visualizado na figura 6, sobre um tamanho finito ξ , chamado de tamanho de coerência.

Figura 6 - Densidade de pares de Cooper em função da distância no interior da amostra.



Fonte: Ref. 35.

O tamanho relativo da profundidade de penetração de London λ_L e o tamanho de coerência determinam quando um material supercondutor é do tipo I ou do tipo II. Para verificar esta relação podemos fazer uma análise semiquantitativa. Primeiro definimos o campo crítico termodinâmico pela relação de energias

$$\frac{\mu_0}{2} H_c^2 = G_{norm} - G_{sup}(0) \quad (23)$$

onde H_c é o campo magnético crítico, G_{norm} é a energia livre de Gibbs no estado normal e $G_{sup}(0)$ é a energia livre de Gibbs no estado supercondutor em $T = 0$. Para supercondutor tipo I este campo crítico coincide com o conhecido campo crítico H_c , enquanto para supercondutores tipo II H_c vive entre H_{c1} e H_{c2} . A diferença entre as duas energias livres, $G_{norm} - G_{sup}(0)$, pode ser interpretada como a energia de condensação de pares de Cooper.

Para um condutor de área unitária, exposto a um campo $H = H_c$ paralelo a sua superfície, o balanço energético é da seguinte forma:

- a) O campo magnético penetra uma profundidade λ_L da amostra que corresponde a um ganho de energia, já que a energia magnética não deve ser expulsa desta camada,

$$\Delta E_{magn} = \frac{\mu_0}{2} H_c^2 \lambda_L \quad (24)$$

- b) Por outro lado, o fato de que a densidade de pares de Cooper não assume seu valor total na superfície, mas aumenta suavemente sobre um tamanho ξ , implica numa perda de energia de condensação,

$$\Delta E_{cond} = -\frac{\mu_0}{2} H_c^2 \quad (25)$$

Obviamente há um ganho líquido de energia se $\lambda_L > \xi$. Introduzindo o parâmetro de Ginzburg-Landau

$$k = \frac{\lambda_L}{\xi} \quad (26)$$

o critério para um supercondutor ser do tipo I ou do tipo II é dado por

$$\text{tipo I:} \quad k < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (27)$$

$$\text{tipo II:} \quad k > \frac{1}{\sqrt{2}}$$

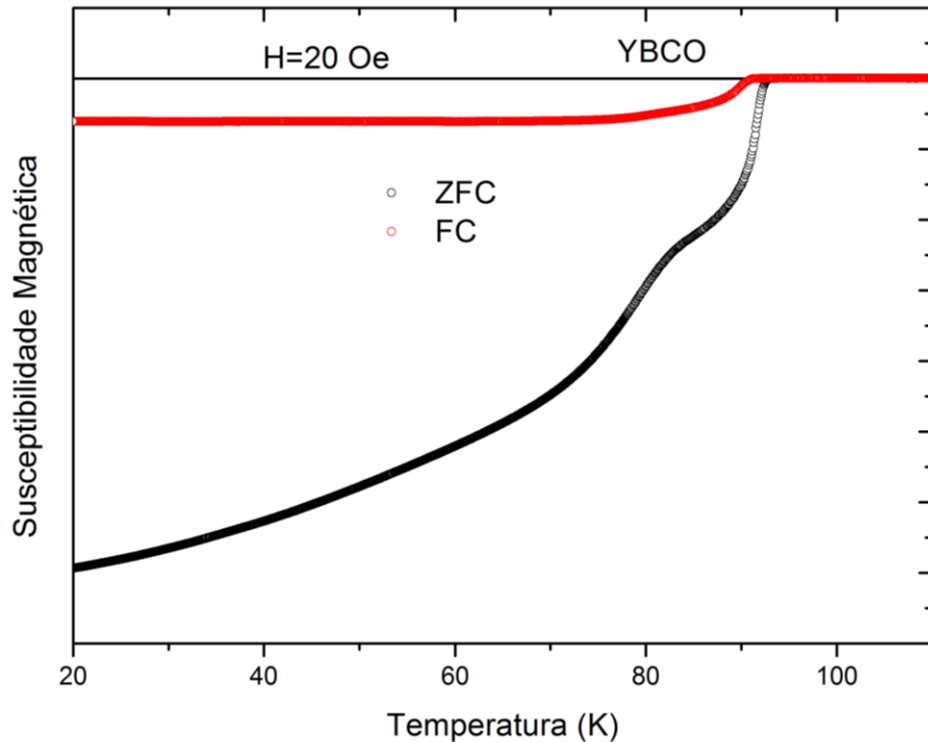
2.4.1 Magnetização

A magnetização de um material supercondutor pode ser medida segundo os protocolos *field cooling* (FC) ou *zero field cooling* (ZFC). No protocolo FC o material é resfriado na presença de um campo magnético aplicado. Em temperaturas acima de T_c o campo magnético se distribui pelo interior do material e a magnetização tem valor nulo, porém, para temperaturas abaixo de T_c o campo magnético do interior do material é expulso, este comportamento, típico de materiais diamagnéticos, é conhecido como efeito Meissner. No protocolo ZFC, o material é resfriado na ausência de campo magnético até uma temperatura bem abaixo de T_c , quando então um campo magnético é aplicado e a magnetização do material é medida, enquanto o mesmo é aquecido. Neste protocolo é observado um comportamento diamagnético que procura evitar a penetração do campo magnético no interior do material, conhecido como efeito de blindagem.

Podemos representar a resposta magnética do material, caracterizada pela magnetização M , quando um campo magnético H é aplicado através da susceptibilidade magnética definida como $\chi = M/H$. Na figura 7 temos uma curva

típica da susceptibilidade diamagnética em função da temperatura nos protocolos FC e ZFC para o YBCO policristalino.

Figura 7 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura.



Fonte: o autor.

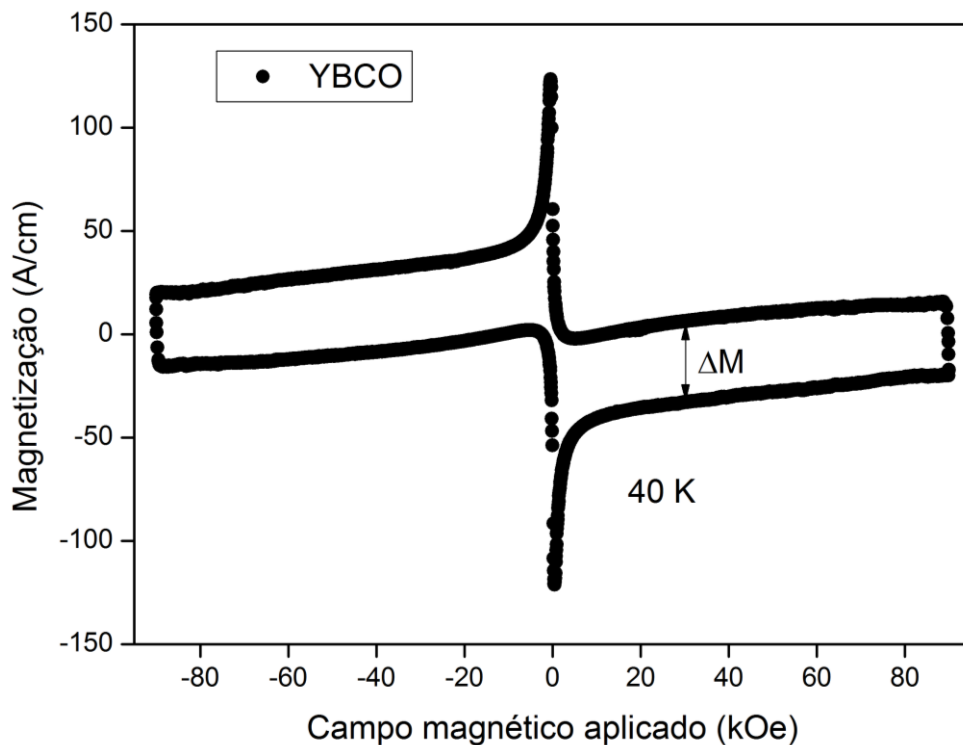
2.4.2 Modelo de Bean

No estado misto, o fluxo magnético penetra na forma de finos filamentos retilíneos, no centro dos quais a supercondutividade é suprimida, ou seja, o material permanece no estado normal. Em torno dessas regiões normais circulam correntes de blindagem compondo uma estrutura de geometria cilíndrica, denominada de vórtice. Cada vórtice possui exatamente um quantum de fluxo magnético, dado por $\phi = \frac{h}{2e} \cong 2 \times 10^{-15} T.m^2$. Assim, um aumento no campo magnético aplicado ocasiona um aumento no número de vórtices, fazendo com que a fase supercondutora seja gradualmente suprimida no volume da amostra. Quando o material supercondutor é percorrido por uma corrente de transporte, os vórtices sofrem uma força lateral, em que num caso ideal, onde não há efeitos de aprisionamento das linhas de fluxo, ocorre um movimento de deriva da rede de

vórtices. Porém, nos supercondutores do tipo II há aprisionamento de vórtices devido a impurezas, fronteiras de grão, poros, etc. Este fenômeno de aprisionamento de vórtices por não-homogeneidades é responsável pelo aparecimento de propriedades magnéticas irreversíveis, tais como histerese na curva de magnetização, remanência e relaxação da magnetização.

Na interação da magnetização com o campo magnético aplicado pode surgir histerese, geralmente chamadas de curvas de histerese. Na figura 8 é mostrada uma curva típica de histerese para o YBCO.

Figura 8 - Magnetização em função do campo magnético aplicado.



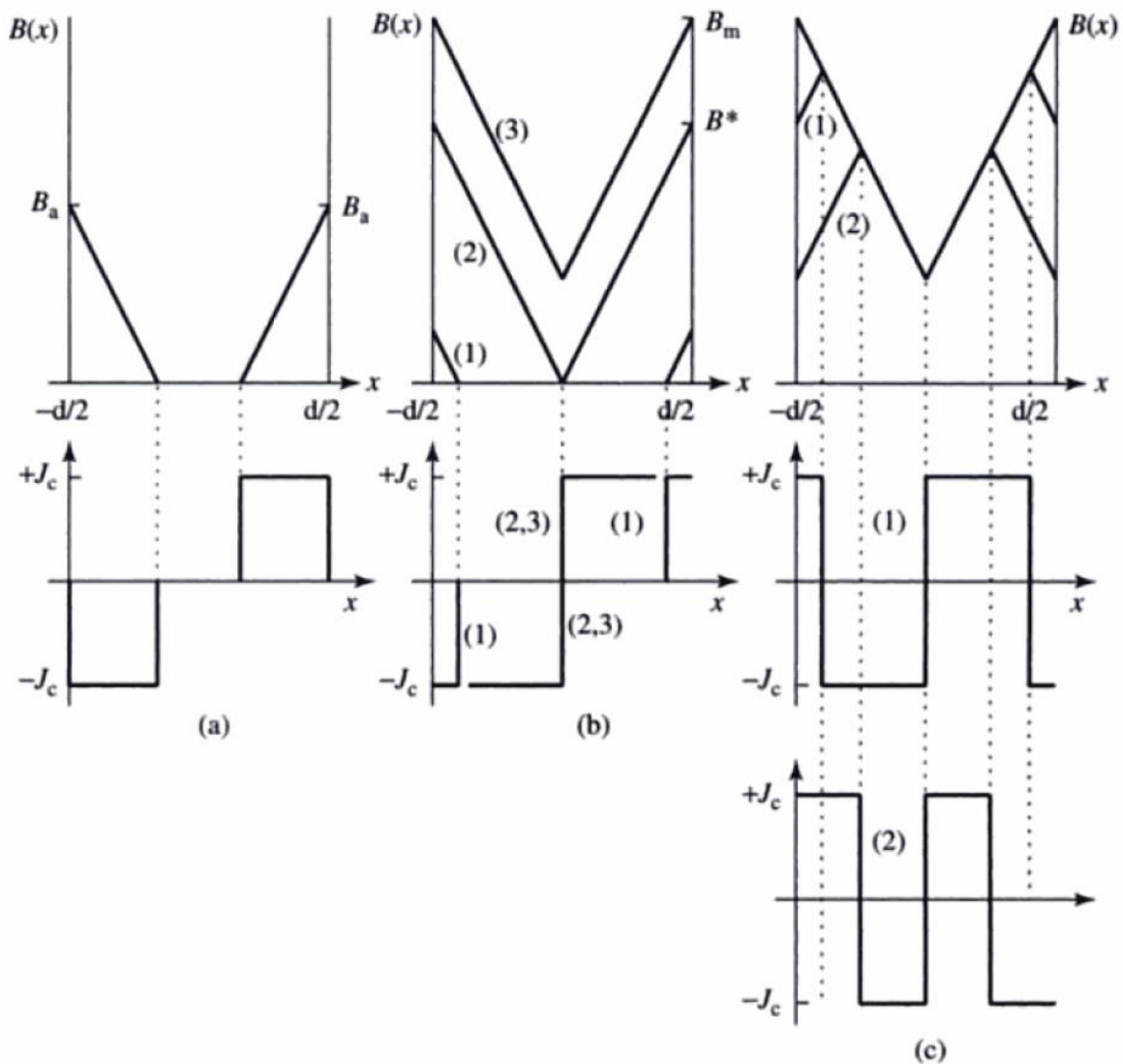
Fonte: o autor.

A partir de curvas de histerese é possível obter a densidade de corrente crítica (J_c) do material, utilizando-se para tanto o modelo de Bean^{36,37}. Neste modelo, é considerado que a penetração do campo magnético no supercondutor ocorra de forma linear, implicando que a região penetrada pelo campo seja percorrida por uma densidade de corrente homogênea, ou seja, a densidade não depende do campo aplicado, sendo seu módulo igual à densidade de corrente crítica.

Algumas situações frequentemente encontradas, como o aprisionamento de campo magnético por uma amostra supercondutora, podem ser explicadas utilizando

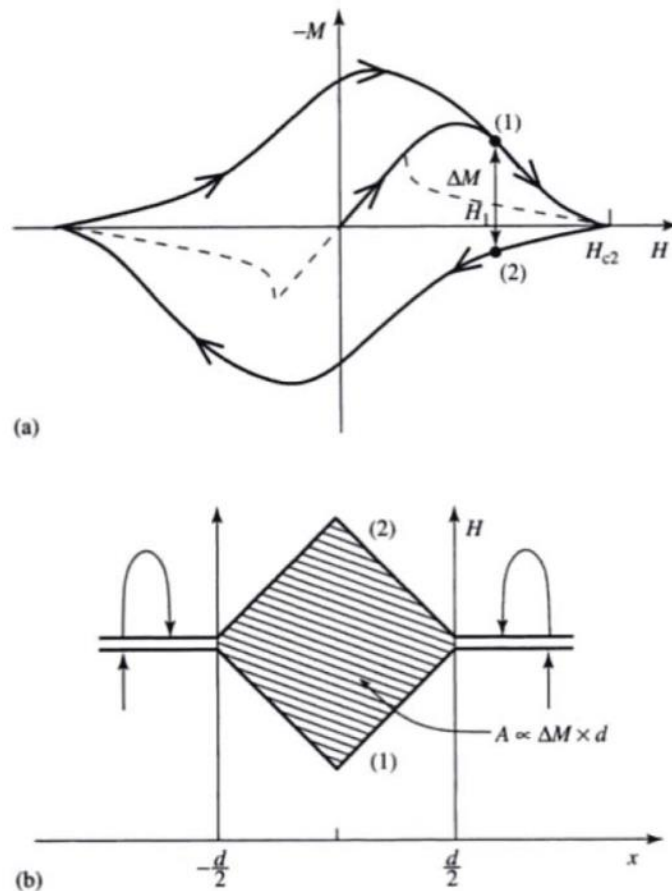
o modelo de Bean. Por outro lado, o modelo é extremamente simples que não relaciona as correntes de blindagem com a variação do módulo do campo magnético em função da posição. A figura 9 mostra o comportamento do campo e das correntes de blindagem, para uma amostra supercondutora cilíndrica de raio $d/2$, indicando o campo magnético B^* , definido como o menor valor de campo aplicado requerido para que haja fluxo penetrado até o centro da amostra.

Figura 9 - Representação esquemática da penetração do campo magnético e das correntes de blindagem segundo o modelo de Bean. (a) Penetração do campo magnético (gráfico superior) mantido constante e as correntes de blindagem (gráfico inferior). (b) Caso em que o campo é aumentado até atingir o centro da amostra. (c) Efeito da diminuição do campo magnético após atingir um campo $B_m > B^*$.



Podemos encontrar uma relação da densidade de corrente crítica e a magnetização utilizando uma medida completa de magnetização $M(H)$, conforme mostrado na figura 10(a). Além disso, é possível visualizar na figura 10(b) como a área A representa a diferença de magnetização da amostra nos pontos 1 e 2.

Figura 10 - (a) Curva de histerese de um supercondutor do tipo II com fluxo aprisionado. A linha tracejada seria a magnetização sem fluxo aprisionado. (b) Representação do campo magnético penetrado na amostra segundo o modelo de Bean para os pontos 1 e 2 em (a).



Fonte: Ref. 38.

A diferença da magnetização é $\Delta M(H_1) = M_{\uparrow} - M_{\downarrow}$, onde M_{\uparrow} representa a magnetização na parte superior da curva, ponto 1, e M_{\downarrow} representa a magnetização na parte inferior da curva, ponto 2, ambas para o mesmo valor de campo magnético aplicado H_1 . A relação entre a densidade de corrente crítica e a magnetização no modelo de Bean é dada por

$$J_c = \frac{M(x)}{x} \quad (28)$$

sendo possível, então, a obtenção dos termos de magnetização e, conseqüentemente, a diferença da magnetização

$$\begin{aligned} M_{\downarrow} &= -\frac{1}{4}J_c d \\ M_{\uparrow} &= -\frac{1}{4}J_c d \\ \Delta M(H_1) &= M_{\uparrow} - M_{\downarrow} = \frac{1}{2}J_c d \end{aligned} \quad (29)$$

Isolando J_c na expressão anterior podemos definir a densidade de corrente crítica de um supercondutor em função da magnetização

$$J_c = \frac{2\Delta M(H_1)}{d} \quad (30)$$

Com isso é possível estimar a densidade de corrente crítica a partir de uma curva de histerese. Essa magnetização é criada na amostra, pelas correntes de blindagem, para expulsar um campo magnético existente no interior da amostra ou para blindar um campo magnético externo aplicado.

Uma maneira de aperfeiçoar o modelo de Bean, mesmo não sabendo qual é a dependência das correntes de blindagem com o campo magnético aplicado, é utilizá-lo em uma geometria específica, já que a magnetização de uma amostra depende de sua geometria através do fator de desmagnetização. Desta forma, para amostras na forma de paralelepípedo, com lados $a < b \ll c$, utilizadas neste trabalho, a densidade de corrente crítica é obtida por

$$J_c = \frac{20\Delta M(H_1)}{a\left(1-\frac{a}{3b}\right)} \quad (31)$$

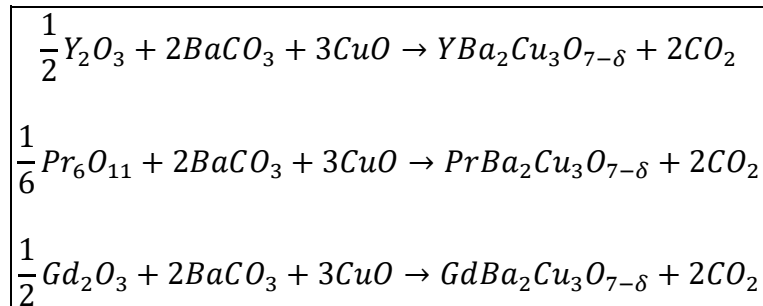
sendo que a e b formam o plano perpendicular à direção do campo magnético aplicado e o lado c paralelo ao campo.

3 Procedimento Experimental

3.1 Preparação das amostras

Neste trabalho foram estudados os compósitos $[(Y,Gd)Ba_2Cu_3O_7]_{1-y}$ - $[PrBa_2Cu_3O_7]_y$ e $\{[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,95}$ - $[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,05}\}_{1-x}$ - $\{Ag\}_x$. Para tanto, foram inicialmente processadas as fases $YBa_2Cu_3O_7$, $PrBa_2Cu_3O_7$ e $GdBa_2Cu_3O_7$ pelo método de reação de estado sólido. No processamento das fases foram utilizados precursores químicos de alto grau de pureza: Y_2O_3 , Pr_6O_{11} , Gd_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO , os quais foram misturados segundo a estequiometria desejada. Em resumo, o processamento das fases foi constituído pelas seguintes operações: maceração dos precursores químicos e a calcinação. A maceração tem por objetivo homogeneizar a mistura dos precursores e a calcinação corresponde ao processo de formação da fase desejada, a qual foi realizada à temperatura de 920°C por um período de 24 horas. Esta sequência de procedimentos é realizada por duas vezes nas mesmas condições. Na figura 11 temos a rampa de temperatura utilizada nos processos de calcinação e sinterização.

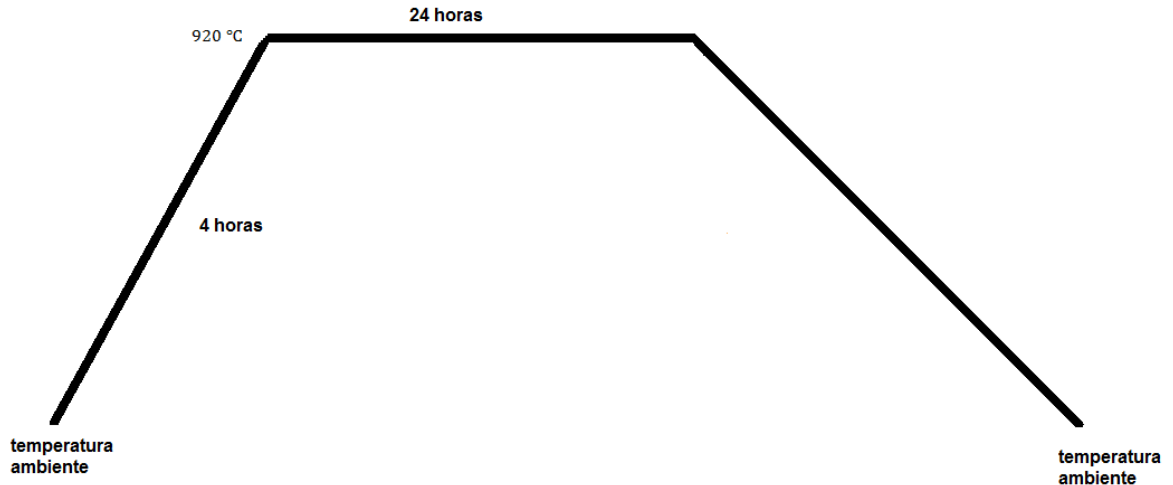
O processo de calcinação é responsável pela formação das fases $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com RE sendo Y, Pr ou Gd, através das reações químicas.



Após a obtenção das fases $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, foram preparados três lotes de amostras. O processamento dos três lotes de amostras seguiu o seguinte protocolo: maceração por um período de 2 horas, prensagem num pastilhador cilíndrico de 8 mm de diâmetro com pressão aplicada de aproximadamente 60 kgf/mm², sinterização em 920 °C por um período de 24 horas.

Durante o processo de sinterização ocorre o crescimento e o acoplamento dos grãos supercondutores.

Figura 11 - Rampa de temperatura utilizada nos processos de calcinação e sinterização.



Fonte: o autor.

Após os processos de calcinação e sinterização, as amostras processadas apresentam deficiência de oxigênio em sua estrutura. Para suprir esta deficiência as amostras são submetidas a um processo de oxigenação. Este processo consiste em submeter as amostras a um fluxo contínuo de oxigênio (O_2) a uma temperatura de 420 °C por um período de 48 horas, mostrado na figura 12.

Figura 12 - Rampa de temperatura utilizada no processo de oxigenação.



Fonte: o autor.

Para atender aos objetivos deste trabalho foram preparados três lotes de amostras. O primeiro lote de amostras, constituído pela mistura das fases YBCO e PBCO em diferentes proporções originaram os compósitos $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-y}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_y$ com $y = 0,000$; $y = 0,025$; $y = 0,050$; $y = 0,075$ e $y = 0,100$. O segundo lote de amostras, constituído pela mistura da fase YBCO com 5% da fase PBCO e diferentes quantidades de óxido de prata originaram os compósitos $\{[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,95}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,05}\}_{1-x}-[Ag]_x$ com $x = 0,025$; $x = 0,050$; $x = 0,075$; $x = 0,100$ e $x = 0,200$. O terceiro lote de amostras, constituído pela mistura das fases GBCO e PBCO na proporção 95% e 5%, respectivamente, originou o compósito $[GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,95}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,05}$.

3.2 Difração de raios X

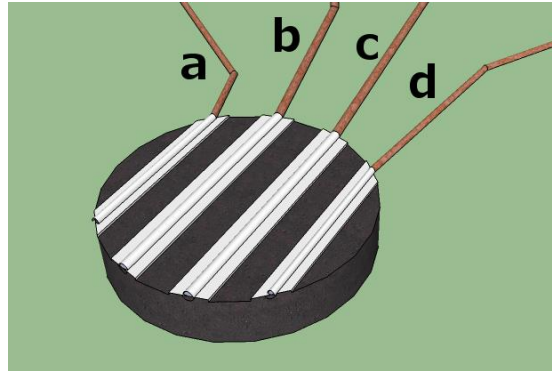
Uma pequena quantidade de cada amostra na forma de pó foi utilizada para a obtenção dos difratogramas de raios X. Foi utilizado um difratômetro da marca Rigaku, modelo ULTIMA IV, disponibilizado pelo complexo de laboratórios multiusuários C-LABMU da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Este aparelho trabalha na geometria Bragg-Brentano com fonte de radiação CuK_α e $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. Foi utilizado o software *MATCH!* da *Crystal Impact* para a indexação dos picos.

3.3 Resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas no laboratório de Supercondutividade e Materiais Supercondutores da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras possuíam formato cilíndrico com 8 mm de diâmetro e aproximadamente 1 mm de espessura. Foi utilizado o método de quatro pontas, no qual duas pontas permitem a passagem da corrente elétrica e as outras duas são utilizadas para medir a diferença de potencial. Para utilização desta técnica quatro contatos elétricos, na forma de estrias, são fixados na amostra com auxílio de cola prata e tratadas termicamente a uma temperatura de $420^\circ C$ em fluxo de oxigênio por um período de 3 horas. Após o processo de deposição dos contatos elétricos sobre a amostra, quatro fios de cobses são fixados,

com a cola prata, sobre os mesmos. Na figura 13 está representada a amostra com os contatos elétricos.

Figura 13 - Esquemática dos contatos elétricos. Fios *a* e *d* são utilizados para a corrente elétrica e *b* e *c* para a diferença de potencial.



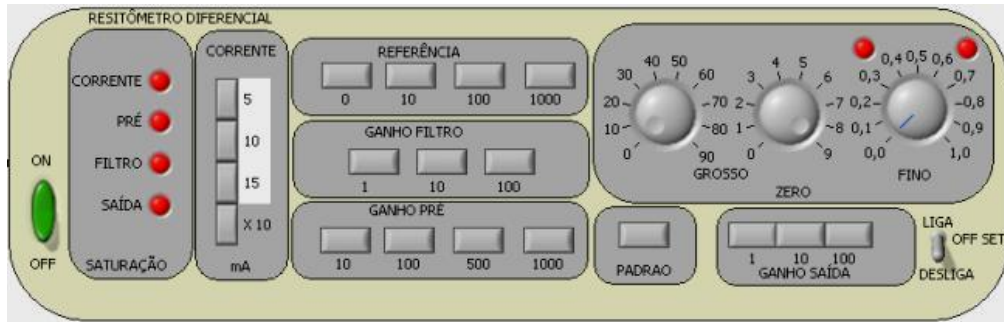
Fonte: o autor

O equipamento de medida da resistividade elétrica em função da temperatura é constituído por um sistema eletrônico e um sistema criogênico. O equipamento tem sensibilidade para detectar variações de resistividade entre $10 \mu\Omega$ a 100Ω , em um intervalo de temperatura de 78 K a 300 K. O sistema eletrônico é constituído basicamente por um resistômetro diferencial (RD), uma fonte estabilizada de corrente (1mA), dois multímetros HP modelo 34401A e um gerador de rampa de temperatura.

Descrevendo o funcionamento do RD com mais detalhe, é utilizada uma fonte de corrente alternada para se fazer circular uma corrente através de um circuito em série, formado por um resistor de referência e pela amostra que se quer realizar a medida. Esta corrente gera, portanto, duas diferenças de potenciais, uma diferença de potencial no resistor de referencia e outra na amostra. Essas diferenças de potenciais, depois de passadas por processos de amplificação, são então subtraídas. Anulando o valor absoluto da amostra, a medida será devido à variação diferencial da amostra. E finalmente essa medida passa através de filtros, eliminando dessa forma os possíveis ruídos provenientes da rede de tensão, como também nos estágios iniciais do processo. Depois disso, o sinal alternado é retificado para obtermos finalmente uma de tensão contínua na saída do resistômetro, a qual é enviada para um multímetro de precisão. Todo o sistema de

aquisição de dados é controlado por computador através de placas GPIB. A figura 14 representa o painel frontal do RD, mostrando todos os botões de controles.

Figura 14 - Representação do painel frontal do resistômetro diferencial.



Fonte: o autor

Toda a eletrônica do equipamento é conectada a cana de medida, a qual é constituída por um suporte (porta-amostra) no qual é fixada a amostra. No porta-amostra estão alocados um termômetro que fornece a temperatura da amostra e um aquecedor para regular a variação de temperatura na amostra. O termômetro utilizado é uma resistência de platina Rosemount PT-100, de 110Ω em 273 K, ficando localizado no interior do porta-amostra, junto à amostra. O termômetro foi calibrado para trabalhar na faixa de temperatura de 60 a 300 K, com precisão relativa da ordem de mK. O controle da variação de temperatura na amostra é feito através de uma resistência de Ni-Cr fixada numa das faces do porta-amostra.

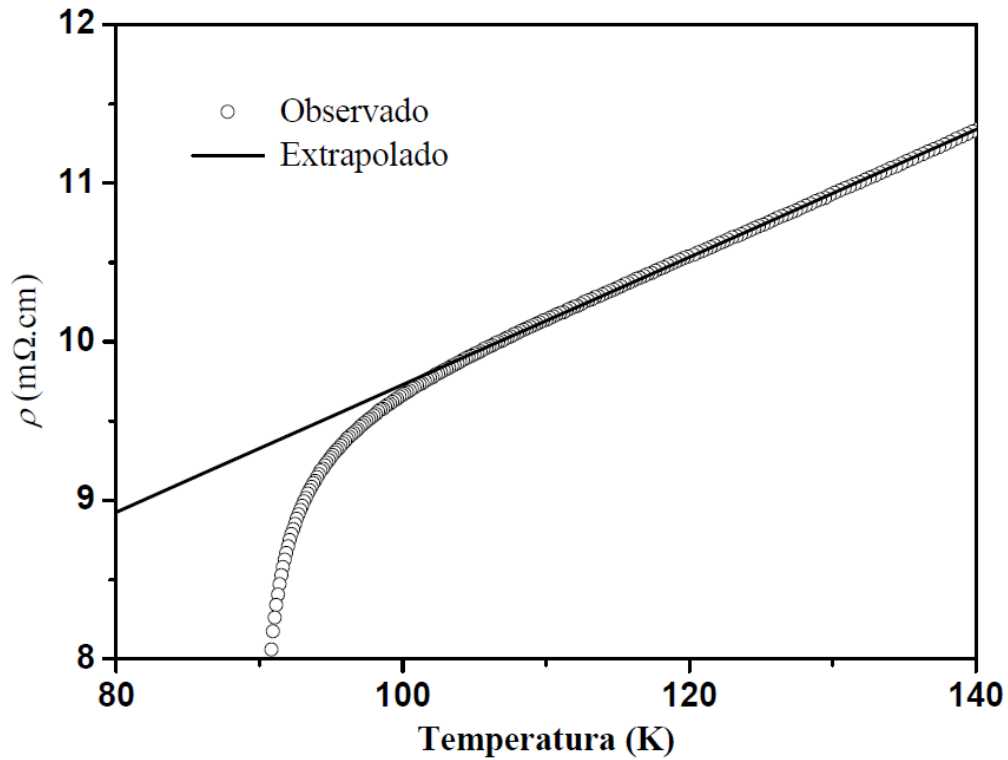
O sistema criogênico é constituído por um tubo de vidro, com paredes duplas e espelhadas (*dewar*) que atua como reservatório de nitrogênio líquido, no qual é imerso o porta-amostra. Para evitar o contato direto do porta-amostra com o nitrogênio líquido, o mesmo é envolto por uma caneca de cobre hermeticamente fechada no interior da qual é feito vácuo.

3.4 Método de análise de expoentes gaussianos e críticos

As flutuações da condutividade ($\Delta\sigma$) são obtidas da diferença entre a condutividade medida (σ), obtida de $1/\rho$, e a condutividade regular (σ_R), obtida através da extrapolação do comportamento linear apresentado pela resistividade em altas temperaturas, conforme figura 15,

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R \quad (32)$$

Figura 15 – Resistividade elétrica em função da temperatura



Fonte: ref. 18.

A análise de dados é feita com a suposição de que as flutuações da condutividade divergem segundo uma lei de potência do tipo

$$\Delta\sigma = A\varepsilon^{-\lambda} \quad (33)$$

onde $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida, λ é o expoente crítico e A uma constante. Para encontrar o valor de λ , define-se a grandeza χ_σ como a derivada do logaritmo das flutuações da condutividade, em analogia com o método de análise de fenômenos críticos de Kouvel-Fisher³⁹,

$$\chi_\sigma \equiv -\frac{d}{dT} \ln \Delta\sigma \quad (34)$$

Efetuada-se a derivada temos

$$\chi_{\sigma} = -\frac{1}{\Delta\sigma} \frac{d\Delta\sigma}{dT} \quad (35)$$

e substituindo a equação (33) obtemos

$$\frac{1}{\chi_{\sigma}} = \frac{1}{\lambda} (T - T_c) \quad (36)$$

Portanto, a identificação de um comportamento linear num gráfico χ_{σ}^{-1} em função da temperatura T permite a determinação simultânea da temperatura crítica T_c e do expoente crítico λ . O T_c é obtido a partir da interseção da reta com o eixo das abcissas ao passo que a inclinação da reta fornece o inverso do expoente crítico. A principal fonte de incerteza na análise dos dados provém da extrapolação do termo regular da condutividade. No entanto, estes erros tendem a serem menores na proximidade da temperatura de transição.

3.5 Magnetização

As medidas magnéticas foram realizadas no Laboratório de Filmes e Nanoestruturas Magnéticas da Universidade Federal do Paraná. O aparelho utilizado foi um PPMS Evercool II, modelo 6000. As amostras utilizadas foram cortadas em formato de paralelepípedo e devido a utilização de laboratório externo restringimos as medidas à algumas amostras de forma a representar o comportamento geral. As medidas de susceptibilidade magnética ZFC (*zero field cooled*) em função da temperatura foram realizadas resfriando a amostra até uma temperatura abaixo de T_c . Em seguida, um campo magnético de intensidade 20 Oe foi aplicado e a magnetização da amostra foi medida em função da temperatura no intervalo compreendido entre 10 K a 120 K. Os ciclos de histerese magnética foram obtidos aplicando-se um campo magnético na amostra e medindo a magnetização resultante. Os campos foram aplicados a partir do zero até $90 \cdot 10^3$ Oe e reduzindo o campo à zero. O campo sofre uma inversão e, analogamente a primeira fase do processo, é elevado até um máximo e então reduzido ao valor mínimo. Durante a realização desse ciclo a magnetização da amostra é medida. Estas medidas foram realizadas na temperatura de 40 K com o campo variando entre $-90 \cdot 10^3$ Oe a 90

10^3Oe . A partir destes dados foram obtidos os valores da corrente crítica das amostras, para tanto foi utilizado o modelo de estado crítico de Bean.

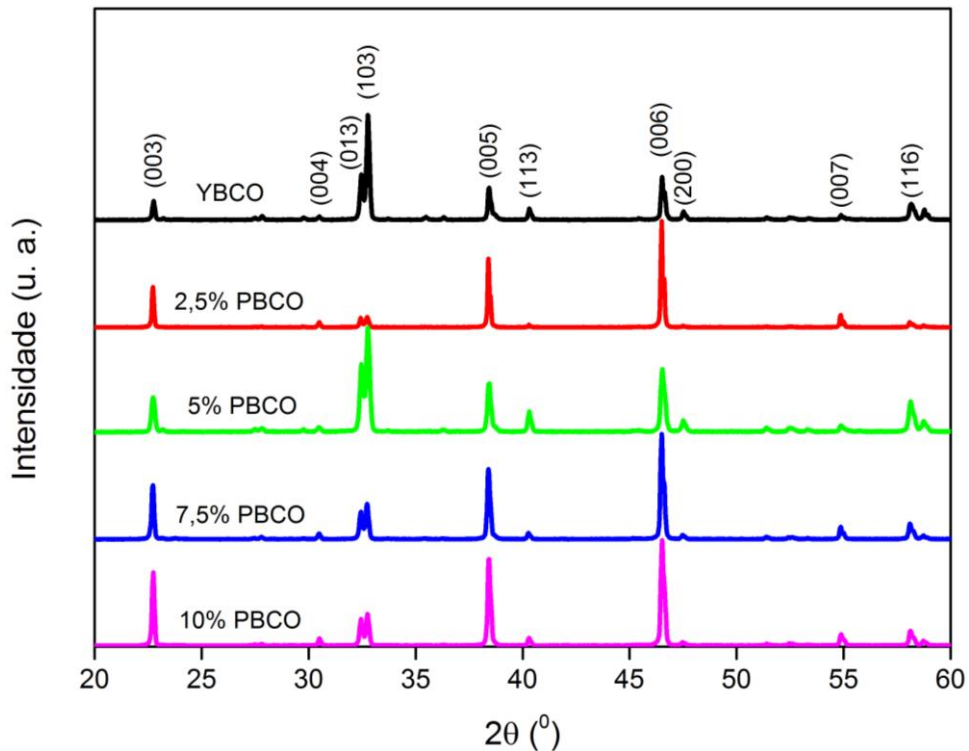
4 Resultados e Discussões

4.1 Compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$

4.1.1 Difratogramas de raios X

Na figura 16 são apresentados os padrões de difração de raios X para os compósitos supercondutores $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ com $y = 0,000$; $y = 0,025$; $y = 0,050$; $y = 0,075$ e $y = 0,100$. Analisando os difratogramas é possível concluir que os compósitos formaram estrutura similar a do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supercondutor, ou seja, formaram estruturas ortorrômbricas.

Figura 16 - Padrões de difração de raios X para os compósitos supercondutores $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$.



Fonte: o autor.

4.1.2 Medidas de resistividade elétrica

A figura 17 apresenta a dependência da resistividade com a temperatura para as diferentes dopagens y da fase PBCO no composto $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$. Para melhorar a análise, as curvas apresentadas foram normalizadas a 100 K. Em temperaturas maiores os resultados indicaram que todas as amostras possuem comportamento metálico, ou seja, a dependência da resistividade com a temperatura é linear. Parâmetros característicos para compostos supercondutores $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ são dados na tabela 1.

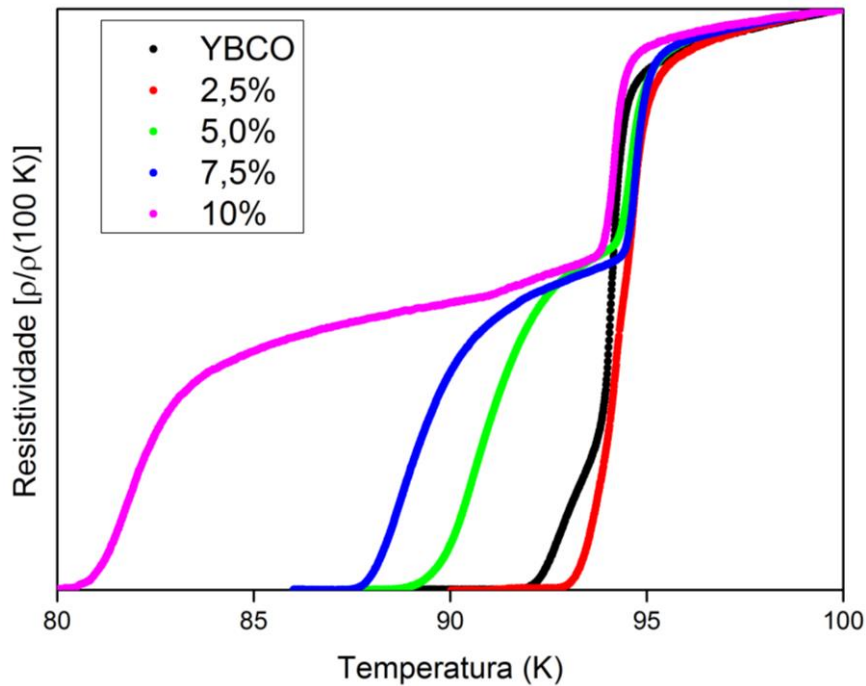
Tabela 1 - Parâmetros característicos para os compostos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$.

y (%)	ρ (300 K)	T_{c0} (K)	T_{p1} (K)	T_{p2} (K)	Δ ($T_{p1} - T_{p2}$) (K)
0,000	2,1	91,2	94,1	94,1	0,0
0,025	4,2	92,7	94,7	94,2	0,5
0,050	2,4	88,6	94,6	90,6	4,0
0,075	2,8	87,4	94,7	88,6	6,1
0,100	2,4	80,2	94,2	81,8	12,4

Fonte: o autor.

Analisando a figura 17, observa-se um alargamento no intervalo de temperatura ΔT , no qual ocorre a transição normal-supercondutora, deslocando a temperatura de resistência nula (T_{c0}) para valores mais baixos com o aumento do dopante PBCO. Este efeito é um indicativo que a presença da fase PBCO causa uma supressão na supercondutividade.

Figura 17 - Dependência da resistividade com a temperatura para os compostos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ para diferentes concentrações de PBCO.



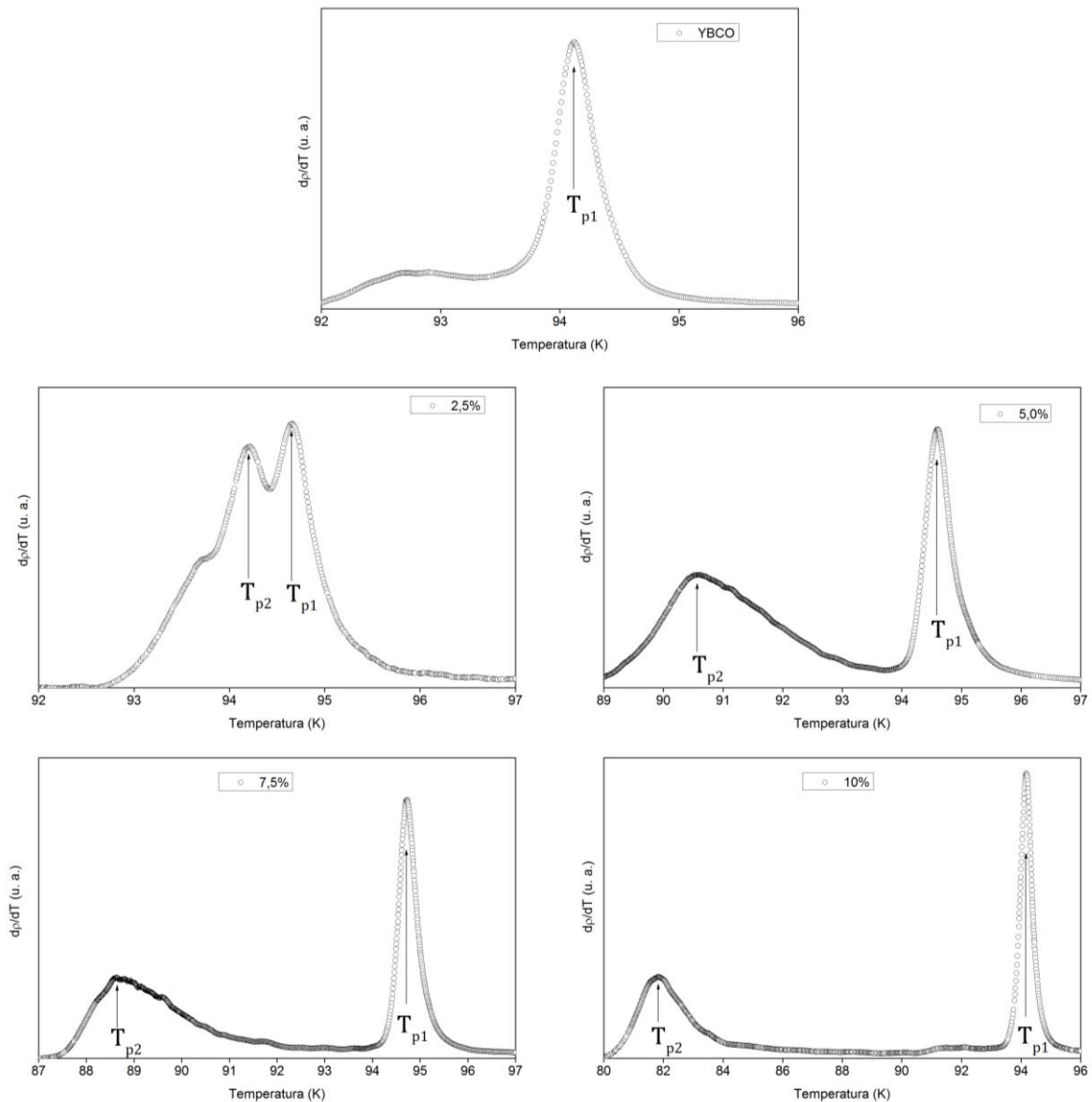
Fonte: o autor.

Na figura 18, é apresentada a dependência da derivada da resistividade, $d\rho/dT$, em função da temperatura para as diferentes concentrações y de PBCO. Para a amostra YBCO se observa um máximo, T_{p1} , próximo de 94 K o qual corresponde aproximadamente à temperatura da transição NS intragrão e, mais abaixo de T_{p1} , próximo de 93 K um pico de menor intensidade. Um pequeno pico ou uma assimetria em $d\rho/dT$, na região de temperaturas abaixo de T_{p1} , ocorre sistematicamente em amostras policristalinas, indicando que a transição é um processo de duas etapas. Os resultados podem ser descritos por uma transição supercondutora intragrão em T_{p1} e uma transição coerente intergrão na temperatura de resistência nula T_{c0} . Na amostra dopada com 2,5% de PBCO visualizamos dois picos T_{p1} e T_{p2} entre 94 K e 95 K e uma assimetria abaixo de T_{p2} . Neste caso a dopagem com praseodímio sugere um desdobramento da temperatura crítica de transição. Nas dopagens com 5%, 7,5% e 10% de PBCO também é possível identificar claramente o máximo T_{p1} , e a ocorrência de outro pico de menor intensidade, denotado por T_{p2} .

Com a derivada da resistividade em relação à temperatura não é possível assegurar se o pico T_{p2} também corresponde a uma transição NS ou se o

praseodímio apenas evidencia a transição intergrão. A presença de máximos na curva $d\rho/dT \times T$ tem sua origem nas flutuações termodinâmicas que ocorrem na região próxima da transição de fase normal-supercondutora e podem ser descritos a partir da determinação de expoentes críticos.

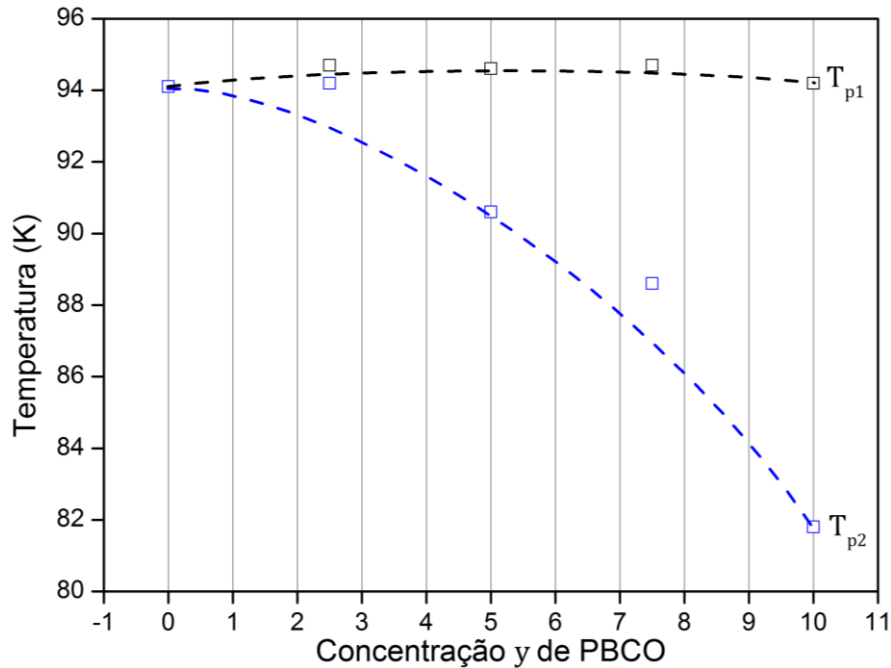
Figura 18 - Dependência da derivada da resistividade elétrica $d\rho/dT$ com a temperatura para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ com diferentes concentrações de PBCO.



Fonte: o autor.

A partir das informações da tabela 1 é possível observar que o intervalo de temperatura entre T_{p1} e T_{p2} cresce com o aumento da concentração y de PBCO.

Figura 19 - Temperaturas T_{p1} e T_{p2} como função da concentração y de PBCO para as amostras supercondutoras $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$.



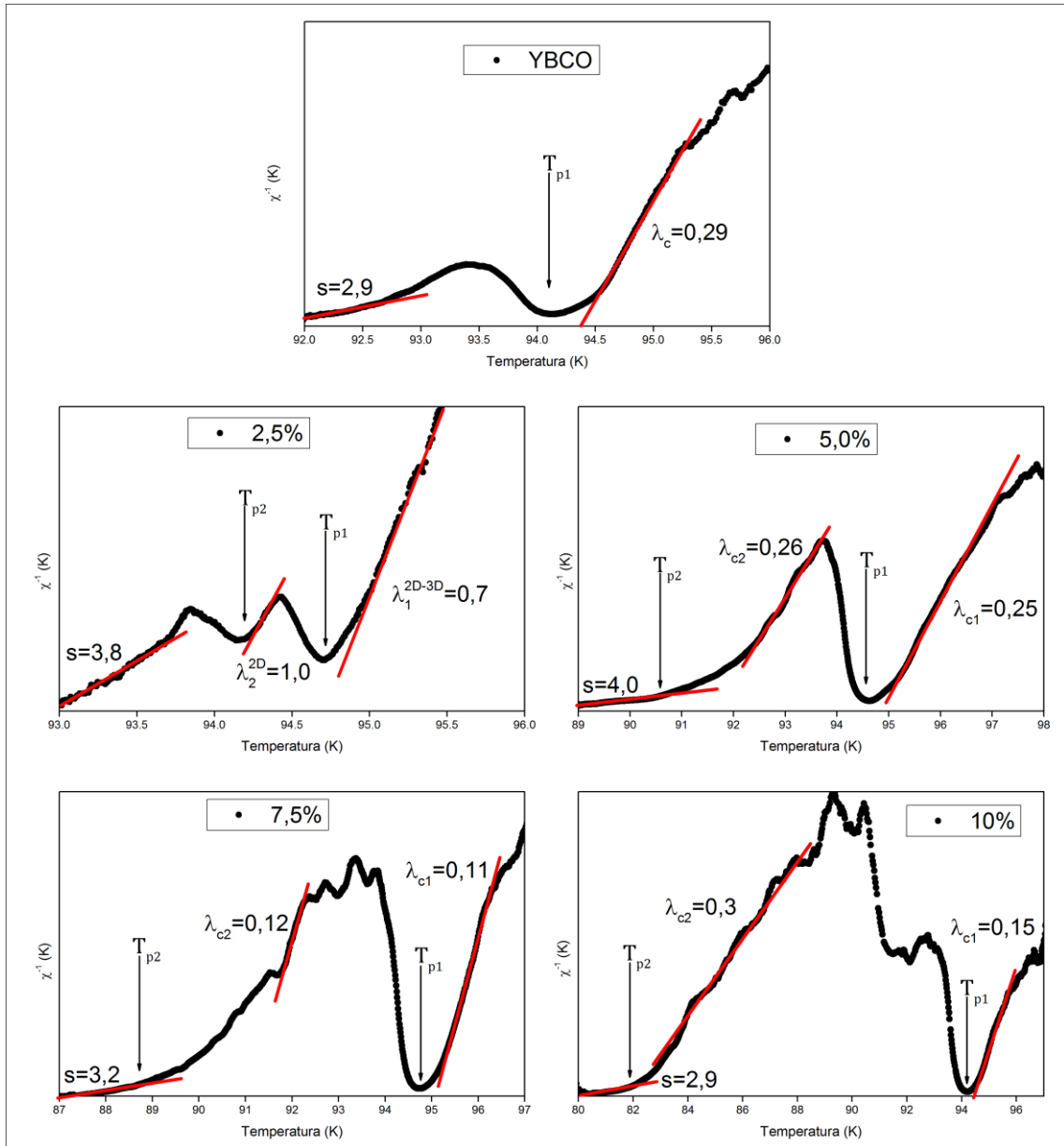
Fonte: o autor.

Este comportamento está representado na figura 19. Além disso, pode-se notar que a temperatura T_{p1} é pouco afetada pela dopagem de praseodímio, enquanto que T_{p2} decresce fortemente com o aumento da dopagem de PBCO.

4.1.3 Flutuações termodinâmicas

A análise das curvas da derivada da resistividade elétrica em função da temperatura é apenas qualitativa não permitindo concluir sobre o tipo de transição relacionada a cada pico. Para sabermos a origem de cada pico é necessário analisar as curvas do inverso da derivada logarítmica da condutividade (χ_σ^{-1}) em relação à temperatura, mostrado na figura 20.

Figura 20 - Expoentes obtidos a partir de ajustes lineares das curvas χ''^{-1} em função da temperatura para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ com diferentes concentrações de PBCO.



Fonte: o autor.

Para a amostra YBCO foi determinado um expoente crítico $\lambda_c = 0,29$ acima de T_{p1} , na região de temperatura entre 94,5 e 95,5 K. Este valor encontrado corresponde às flutuações genuinamente críticas de acordo com as previsões do modelo 3D-XY. Entre T_{c0} e T_{p1} , região correspondente ao regime de aproximação ao estado de resistência nula, foi determinado um expoente $s = 2,9$. Nesta região a supercondutividade já está estabelecida no interior dos grãos, entretanto a fase do parâmetro de ordem superconductor em diferentes grãos pode variar originando as

flutuações na condutividade. Este valor de expoente é relacionado à granularidade do sistema no nível mesoscópico.

Na amostra dopada com 2,5% de PBCO, foi observado um desdobramento da transição normal-supercondutora, originando dois valores de expoentes, $\lambda_1^{2D-3D} = 0,7$, acima de T_{p1} , e $\lambda_2^{2D} = 1,0$, entre T_{p1} e T_{p2} , denominados expoentes gaussianos. Para estes valores de expoentes, segundo a teoria de Azlamazov e Larkin, as flutuações termodinâmicas acima de T_{p1} estão definidas num cruzamento entre os espaços bidimensional e tridimensional e, entre T_{p1} e T_{p2} , as flutuações correspondem a um espaço bidimensional. A diferença entre as temperaturas de transição é em torno de 0,5 K. Abaixo de T_{p2} , região de aproximação ao estado de resistência nula, foi determinado o expoente $s = 3,8$, o qual esta relacionada à granularidade do sistema.

Na amostra dopada com 5% de PBCO, foi observado um aumento no intervalo de temperatura entre T_{p1} e T_{p2} , para aproximadamente 4,0 K. Nesta região foram determinados dois expoentes críticos, $\lambda_{c1} = 0,25$ acima de T_{p1} e outro expoente $\lambda_{c2} = 0,26$ entre T_{p1} e T_{p2} . Estes valores dos expoentes são previstos pelo modelo dinâmico 3D-XY. Na região abaixo de T_{p2} , foi determinado um expoente com valor $s = 4,0$, sugerindo a ocorrência de um fenômeno de transição de fase relacionada com a rede de percolação granular.

Na amostra com 7,5% de PBCO foi determinado acima de T_{p1} um regime de flutuações genuinamente críticas com $\lambda_{c1} = 0,11$ e, acima de T_{p2} , outro regime assintótico genuinamente crítico com $\lambda_{c2} = 0,12$. Ambos os regimes são precursores de uma transição fraca de primeira ordem. A observação dos regimes genuinamente críticos acima de T_{p1} e T_{p2} evidencia que as duas transições supercondutoras efetivamente ocorrem independente uma da outra e em regiões diferentes do compósito. Na região abaixo de T_{p2} , foi determinado um expoente com valor $s = 3,2$.

Na amostra com 10% da fase PBCO foi determinado $\lambda_{c1} = 0,15$, acima de T_{p1} , expoente crítico precursor de uma transição fraca de primeira ordem e o expoente crítico $\lambda_{c2} = 0,30$, acima de T_{p2} , consistente com o valor esperado pelo modelo 3D-XY. Já na região abaixo de T_{p2} , foi determinado um expoente com valor $s = 2,9$. Na tabela 2 estão agrupados os valores de expoentes obtidos para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$.

Tabela 2 - Expoentes obtidos para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$.

Expoentes			
y (%)	Acima de T_{p1}	Entre T_{p1} e T_{p2}	Acima de T_{c0}
0,000	$\lambda_c = 0,29$		$s = 2,9$
0,025	$\lambda_1^{2D-3D} = 0,7$	$\lambda_2^{2D} = 1,0$	$s = 3,8$
0,050	$\lambda_{c1} = 0,25$	$\lambda_{c2} = 0,26$	$s = 4,0$
0,075	$\lambda_{c1} = 0,11$	$\lambda_{c2} = 0,12$	$s = 3,2$
0,100	$\lambda_{c1} = 0,15$	$\lambda_{c2} = 0,30$	$s = 2,9$

Fonte: o autor.

4.1.4 Medidas magnéticas

Além da caracterização por resistividade elétrica, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura. Estas medidas foram realizadas segundo o protocolo ZFC, com campo magnético aplicado de 20 Oe. As dimensões das amostras estão listadas na tabela 3.

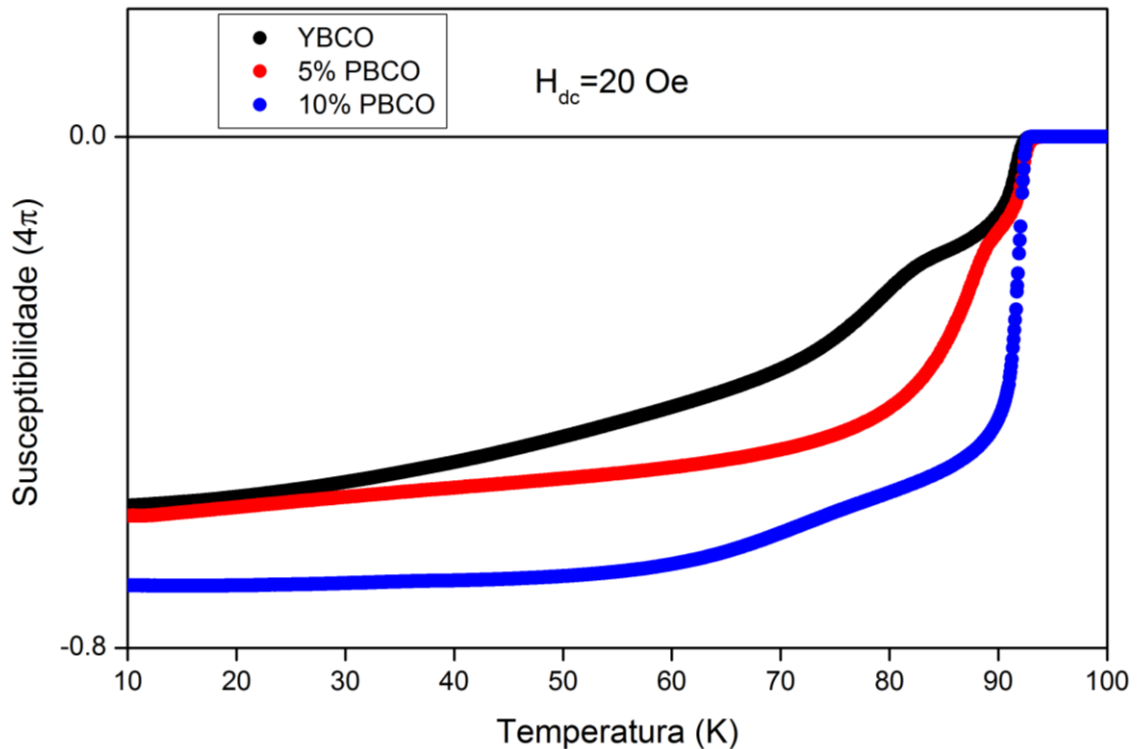
Tabela 3 – Dimensões das amostras $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ utilizadas nas medidas magnéticas.

	a (mm)	b (mm)	c (mm)
YBCO	1,48	1,73	7,32
5% PBCO	1,24	1,68	7,36
10% PBCO	1,72	1,78	7,28

Fonte: o autor.

Na figura 21, estão representadas as curvas da susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$.

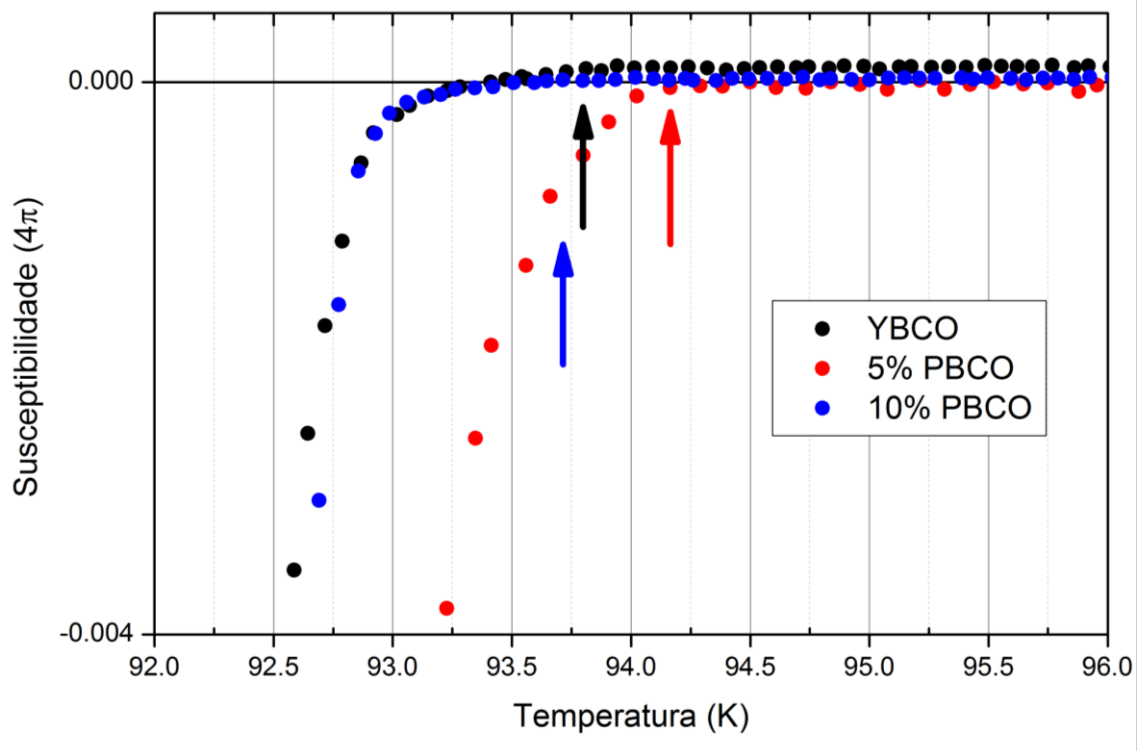
Figura 21 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura no processo ZFC com campo de 20 Oe para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (preta), $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ (vermelha) e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ (azul).



Fonte: o autor.

A partir da figura 21 é possível observar o comportamento diamagnético das amostras. Podemos notar que o praseodímio favorece a blindagem do campo magnético do interior do material, pois as amostras dopadas possuem um sinal diamagnético maior, em módulo, que a amostra pura. O surgimento de um degrau antes da transição para o estado normal na susceptibilidade magnética é uma característica de amostras policristalinas e se deve ao fraco acoplamento entre os grãos, da mesma forma que ocorre nas medidas de resistividade elétrica. Na figura 22 temos uma visão ampliada da região próxima à transição e verificamos que os valores das temperaturas de transição NS pela susceptibilidade estão próximos dos valores obtidos pela resistividade elétrica.

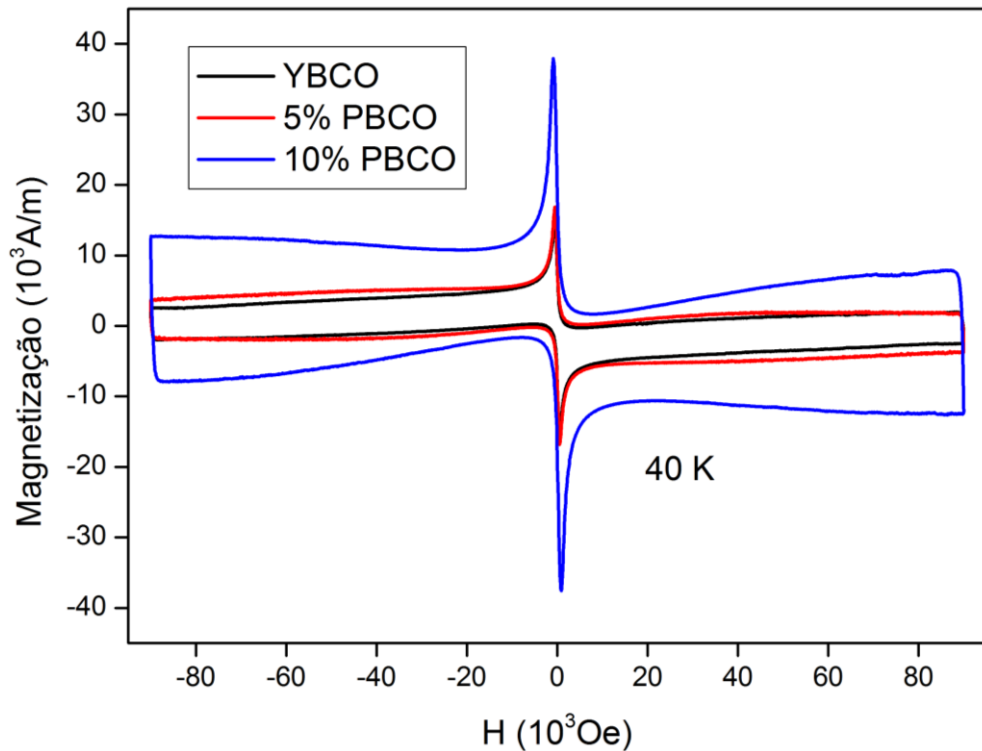
Figura 22 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura na região próxima a transição NS para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (preta), $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ (vermelha) e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ (azul).



Fonte: o autor.

Na figura 23 estão representados os ciclos de histerese realizados a temperatura de 40 K, para as mesmas amostras. Percebesse que não há grandes variações na magnetização para a amostra com 5% de praseodímio em relação à amostra YBCO puro. Diferentemente para o caso da amostra de 10% de dopagem de PBCO, que mostrou uma curva de histerese mais alargada. Este resultado irá refletir na densidade de corrente crítica.

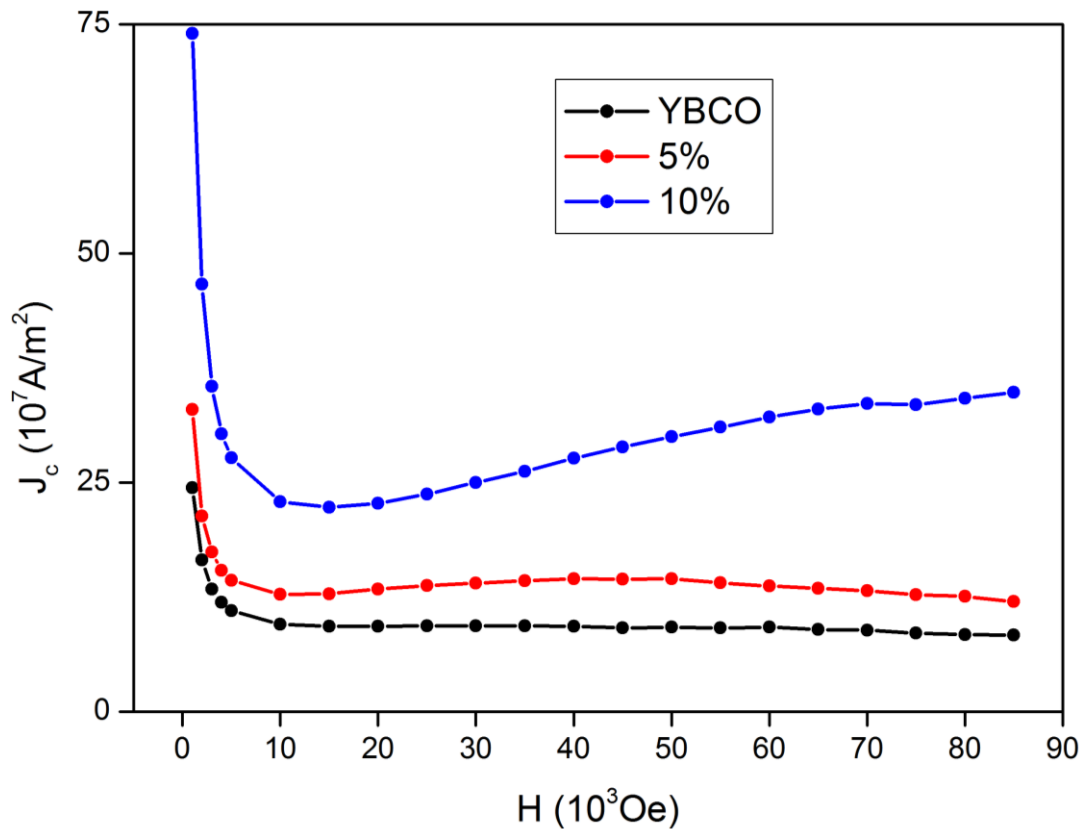
Figura 23 - Magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 40 K para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (preta), $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ (vermelha) e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ (azul).



Fonte: o autor.

Com as medidas de histerese foi possível obter as densidades de corrente crítica utilizando o modelo de Bean, através da equação 31. Na figura 24 podemos observar a variação da densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado.

Figura 24 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (preta), $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ (vermelha) e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,9}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,1}$ (azul).



Fonte: o autor.

Interessante observar os efeitos provocados pela adição do PBCO, que além de aumentar a corrente crítica modificou a forma como essa corrente varia com o campo. Em todas as amostras da figura 24, a corrente crítica decresce rapidamente em campos de baixa intensidade e na amostra YBCO permanece em leve decréscimo. Entretanto, na amostra com 5% de PBCO a corrente crítica tem um leve aumento entre os campos de 10 a 50 10^3 Oe e depois começa a decrescer novamente enquanto que a amostra com 10% de PBCO, tem um aumento na corrente crítica a partir do campo de 15 10^3 Oe . Embora o aumento da corrente crítica com a dopagem de praseodímio pareça ser contra intuitivo, inúmeros pesquisadores estudaram esse efeito e relacionaram o aumento da densidade de corrente crítica, em baixa concentração de praseodímio, com um aumento de centros de aprisionamento de vórtices e não-homogeneidades nanométricas provocadas por íons de Pr^{40} . Vale a pena ressaltar que as características das curvas de magnetização dependem fortemente do campo aplicado e também da

temperatura, de tal forma que existem vários trabalhos que analisaram estas dependências^{41,42}.

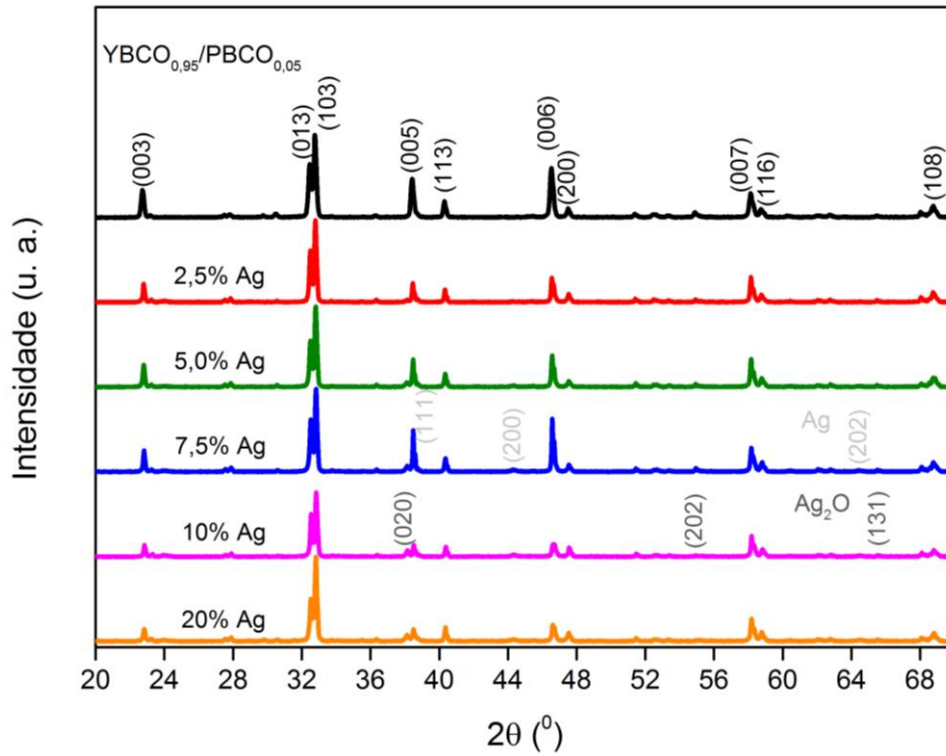
4.2 Compósitos {[YBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{0,95}-[PrBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{0,05}}_{1-x}-{Ag}_x

4.2.1 Difratogramas de raios X

A caracterização por difração de raios X, mostrada na figura 25, revelou que os compósitos [YBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{0,95}-[PrBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{0,05} com dopagem, x , de óxido de prata variando entre $0,025 \leq x \leq 0,200$ apresentaram a estrutura ortorrômbica, característica do sistema YBCO supercondutor. Além disso, apresentaram as fases secundárias Ag₂O e Ag metálica. Para simplificar a notação usaremos [YBCO_{0,95}-PBCO_{0,05}]_{1-x}-[Ag]_x para os compósitos {[YBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{0,95}-[PrBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{0,05}}_{1-x}-{Ag}_x. A escolha da concentração de 5% de PBCO foi de forma a facilitar a comparação com resultados já publicados.

Nos difratogramas apresentados na figura 25, em preto são mostrados os planos relacionados aos principais picos do sistema YBCO, em cinza claro os planos da prata metálica e em cinza escuro os planos relacionados aos picos do óxido de prata.

Figura 25 - Padrões de difração de raios X para os compósitos supercondutores $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$



Fonte: o autor.

Na tabela 4 são mostradas as proporções das fases de prata em cada amostra.

Tabela 4 - Percentual das fases de prata presente nos compósitos supercondutores $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$.

$[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$		
x (%)	Ag_2O (%)	Ag (%)
0,000	0	0
0,025	99	1
0,050	99	1
0,075	12	88
0,100	96	4
0,200	87	13

Fonte: o autor.

Analisando a tabela 4 observa-se que a concentração de prata metálica tem um crescimento com a quantidade de dopante. A amostra com 7,5% de Ag teve um comportamento diferenciado, em que aproximadamente 88% do óxido de prata se

transformaram em prata metálica. Os motivos para que esta amostra apresentasse maior porcentagem de prata metálica do que as demais não foram encontrados.

4.2.2 Medidas de resistividade elétrica

As medidas de resistividade elétrica (ρ) em função da temperatura são apresentadas na figura 26. As curvas $\rho \times T$ foram normalizadas unitariamente em 100 K. Os resultados revelam que as resistividades destas amostras apresentam comportamento linear em temperaturas acima de 100 K, não mostrada nos gráficos. Os valores das resistividades em temperatura ambiente, ρ (300 K), são listados na tabela 5.

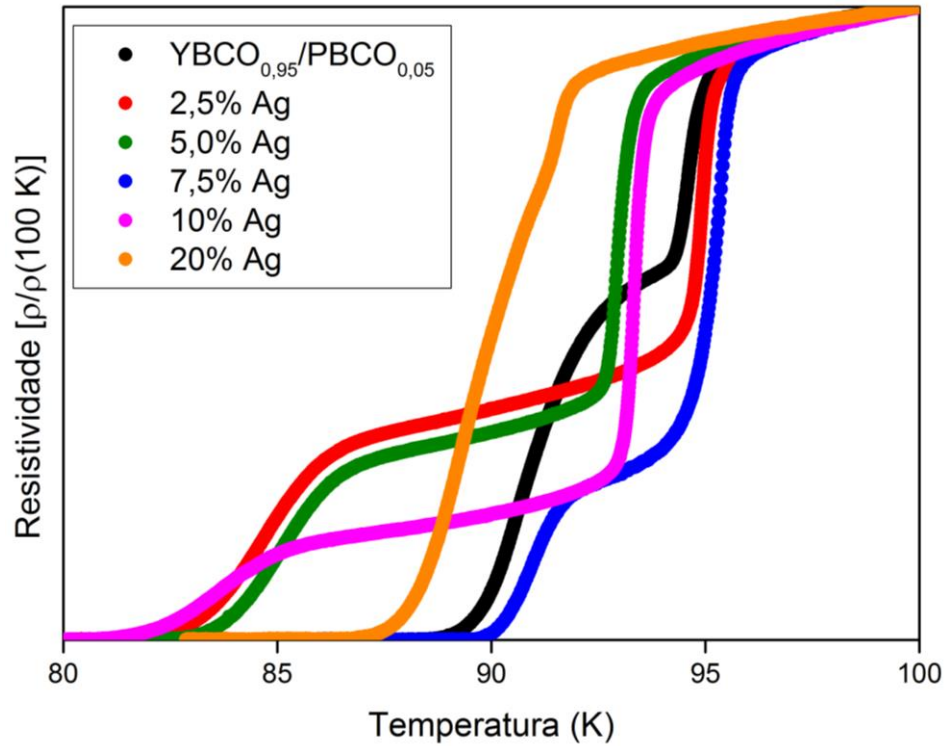
Tabela 5 - Parâmetros característicos para compósitos supercondutores $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$

y (%)	ρ (300 K)	T_{c0} (K)	T_{p1} (K)	T_{p2} (K)	Δ ($T_{p1} - T_{p2}$) (K)
0,000	2,4	88,6	94,6	90,6	4,0
0,025	3,8	82,3	94,9	84,7	10,2
0,050	2,8	83,0	92,9	85,1	7,8
0,075	1,0	88,7	95,3	91,0	4,3
0,100	2,2	82,1	93,3	83,7	9,6
0,200	1,2	88,5	91,5	91,5	0,0

Fonte: o autor.

Analisando as curvas na figura 26, é possível supor qualitativamente que estes compósitos apresentam uma dupla transição normal-supercondutora, pois possuem características semelhantes das amostras estudadas anteriormente.

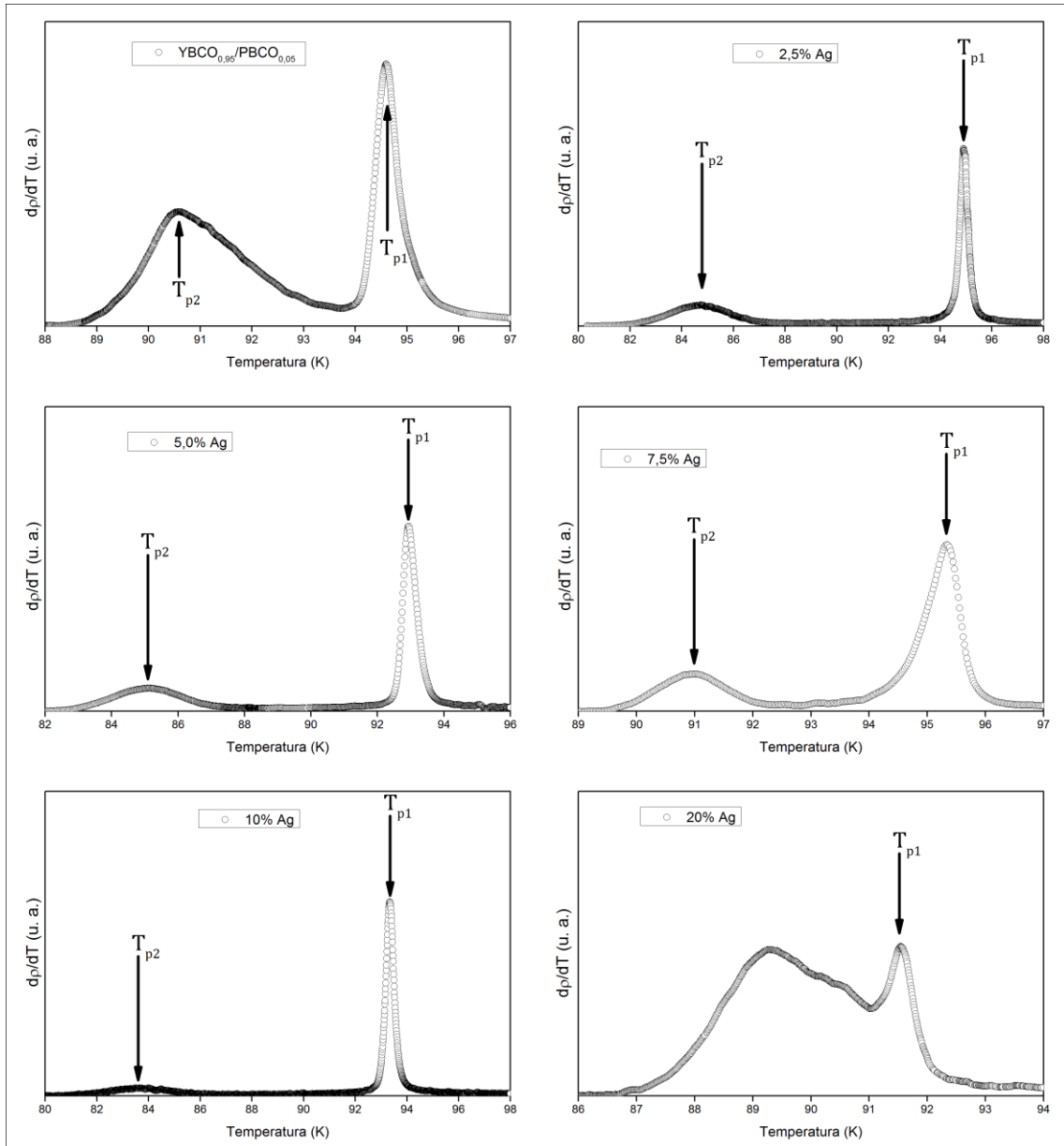
Figura 26 - Dependência da resistividade elétrica com a temperatura para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$ para diferentes concentrações de prata.



Fonte: o autor.

Na figura 27 são apresentadas as curvas da derivada da resistividade em função da temperatura $\left(\frac{d\rho}{dT} \times T\right)$ na qual é possível visualizar melhor a transição normal-supercondutora para as diferentes concentrações de prata. Os efeitos provocados pela adição da prata que se tornam evidentes são a tendência em reduzir a intensidade do segundo pico da derivada e de levar a temperatura T_{p2} para temperaturas mais baixas.

Figura 27 - Dependência da derivada da resistividade elétrica $d\rho/dT$ com a temperatura para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$ com diferentes concentrações de prata.



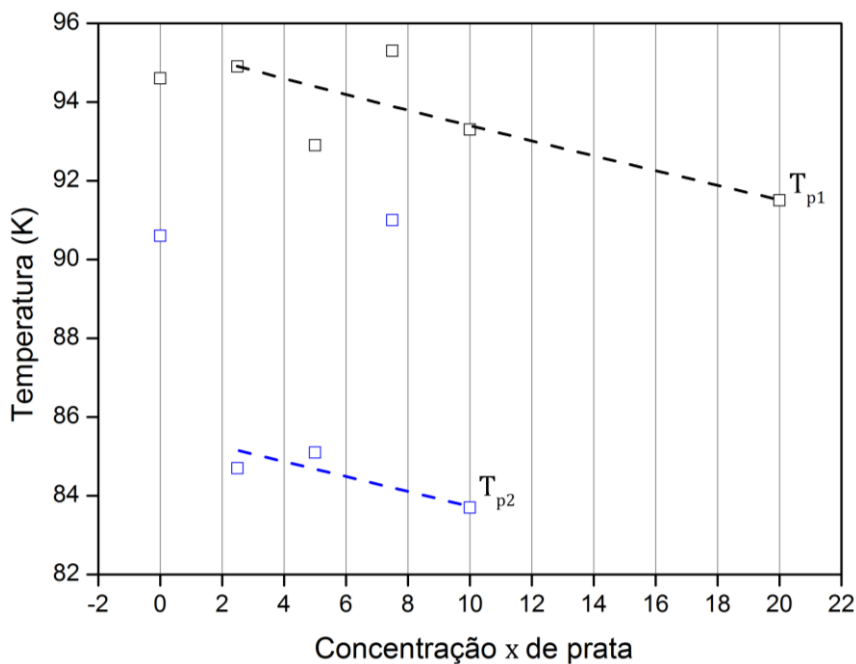
Fonte: o autor.

Para as concentrações de 2,5% e 10% de Ag a diferença entre as temperaturas T_{p1} e T_{p2} aumentou cerca de 2,5 vezes em relação a amostra sem prata, conforme valores da tabela 5. Para a dopagem de 5% de Ag a diferença entre as temperaturas T_{p1} e T_{p2} aproximadamente dobrou em relação à amostra sem prata. Para a concentração de 7,5% de Ag a influência sobre T_{p2} foi menor do que para as demais concentrações, fazendo com que $\Delta(T_{p1} - T_{p2})$ tenha valor próximo da amostra sem prata. Possivelmente este efeito esteja relacionado com a concentração maior de prata metálica.

Na concentração de 20% de Ag houve a eliminação da segunda transição, indicando que o desdobramento da transição supercondutora causada pelo praseodímio tem grande relação com os contornos de grãos, já que a prata tende a ficar nestas regiões além dos poros da amostra.

Na figura 28 temos a evolução das temperaturas T_{p1} e T_{p2} em função da quantidade de prata.

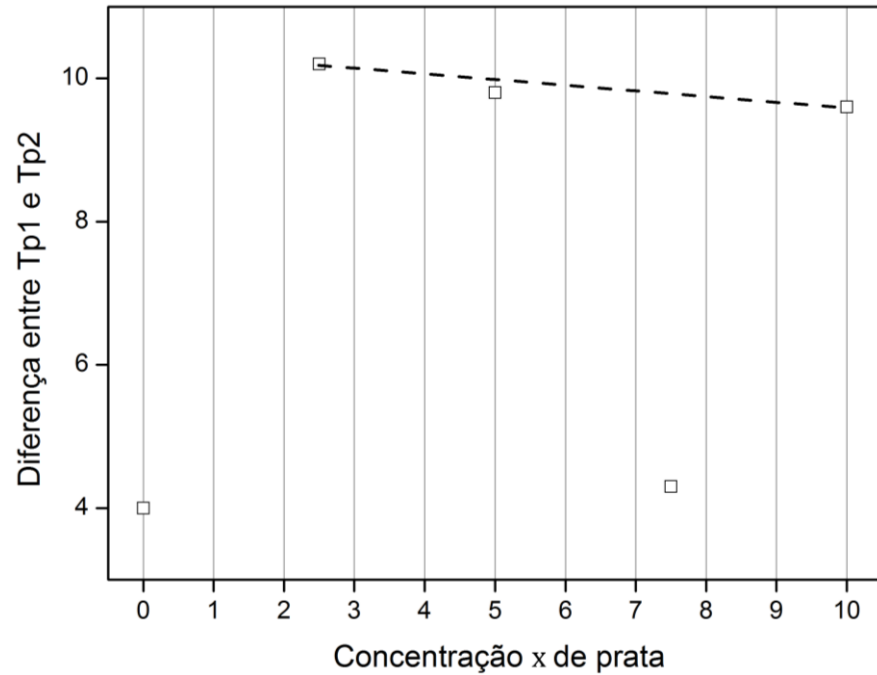
Figura 28 - Temperaturas T_{p1} e T_{p2} como função da concentração x de prata para as amostras $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$.



Fonte: o autor.

Tanto a temperatura T_{p1} quanto T_{p2} diminuíram com o aumento da concentração de prata. Contudo, a diferença entre as duas temperaturas teve apenas uma leve diminuição, mostrada na figura 29. Conforme comentado anteriormente, a temperatura T_{p2} da amostra com 7,5% teve um comportamento anômalo se comparado às demais amostras, possivelmente devido a maior concentração de prata metálica.

Figura 29 - Diferença entre as temperaturas T_{p1} e T_{p2} como função da concentração x de prata para as amostras $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$.



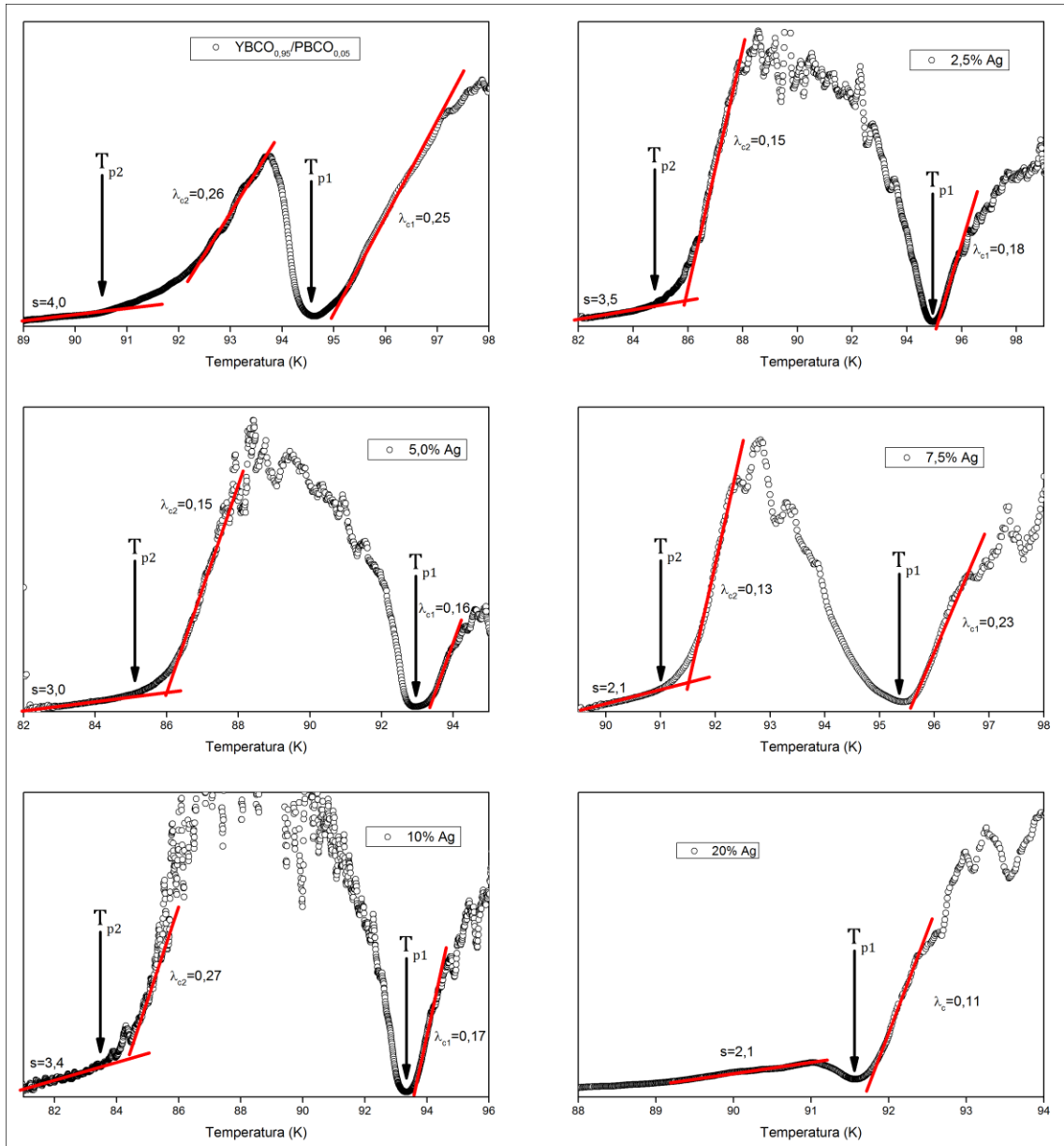
Fonte: o autor.

4.2.3 Flutuações termodinâmicas

Na figura 30 são mostradas as dependências de χ_{σ}^{-1} com a temperatura para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$ com dopagem de óxido de prata, x , variando entre $0,025 \leq x \leq 0,200$. Com exceção da amostra dopada com 20% de prata, todas as demais reproduziram a dupla transição causada pelo praseodímio.

A amostra com 2,5% de Ag apresentou dois expoentes críticos precursores de uma transição fraca de primeira ordem, um acima de T_{p1} com $\lambda_{c1} = 0,18$ e outro acima de T_{p2} com $\lambda_{c2} = 0,15$. Abaixo de T_{p2} foi obtido o expoente relacionado à granularidade $s = 3,5$. Na amostra com 5% obtivemos os expoentes críticos $\lambda_{c1} = 0,16$ e $\lambda_{c2} = 0,15$ e o expoente granular com $s = 3,0$.

Figura 30 - Expoentes obtidos a partir de ajustes lineares das curvas χ_{σ}^{-1} em função da temperatura para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$ com diferentes concentrações de prata.



Fonte: o autor.

Na amostra com 7,5% de Ag obtivemos os expoentes críticos $\lambda_{c1} = 0,23$ e $\lambda_{c2} = 0,13$. Podemos notar que os expoentes críticos não refletiram as diferenças de concentrações das fases de prata, entretanto, o expoente relacionado à granularidade apresentou uma diminuição significativa com valor $s = 2,1$. Isto corrobora a ideia da prata melhorar o acoplamento entre os grãos. Para a amostra com 10% de Ag encontramos os expoentes críticos $\lambda_{c1} = 0,17$ e $\lambda_{c2} = 0,27$ e para a amostra com 20% de Ag, que apresentou apenas uma transição de fase

genuinamente supercondutora, encontramos um expoente crítico com valor de $\lambda_c = 0,11$ e o expoente referente à granularidade $s = 2,1$.

Na tabela 6 estão agrupados os valores de expoentes obtidos para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$.

Tabela 6 - Expoentes obtidos para os compósitos $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{1-x}\text{-[Ag]}_x$.

Expoentes			
x (%)	Acima de T_{p1}	Entre T_{p1} e T_{p2}	Acima de T_{c0}
0,000	$\lambda_{c1} = 0,25$	$\lambda_{c2} = 0,26$	$s = 4,0$
0,025	$\lambda_{c1} = 0,18$	$\lambda_{c2} = 0,15$	$s = 3,5$
0,050	$\lambda_{c1} = 0,16$	$\lambda_{c2} = 0,15$	$s = 3,0$
0,075	$\lambda_{c1} = 0,23$	$\lambda_{c2} = 0,13$	$s = 2,1$
0,100	$\lambda_{c1} = 0,17$	$\lambda_{c2} = 0,27$	$s = 3,4$
0,200	$\lambda_{c1} = 0,11$		$s = 2,1$

Fonte: o autor.

4.2.4 Medidas magnéticas

Além das medidas de transporte foram realizadas medidas magnéticas. As dimensões das amostras utilizadas nas medidas magnéticas estão listadas na tabela 7.

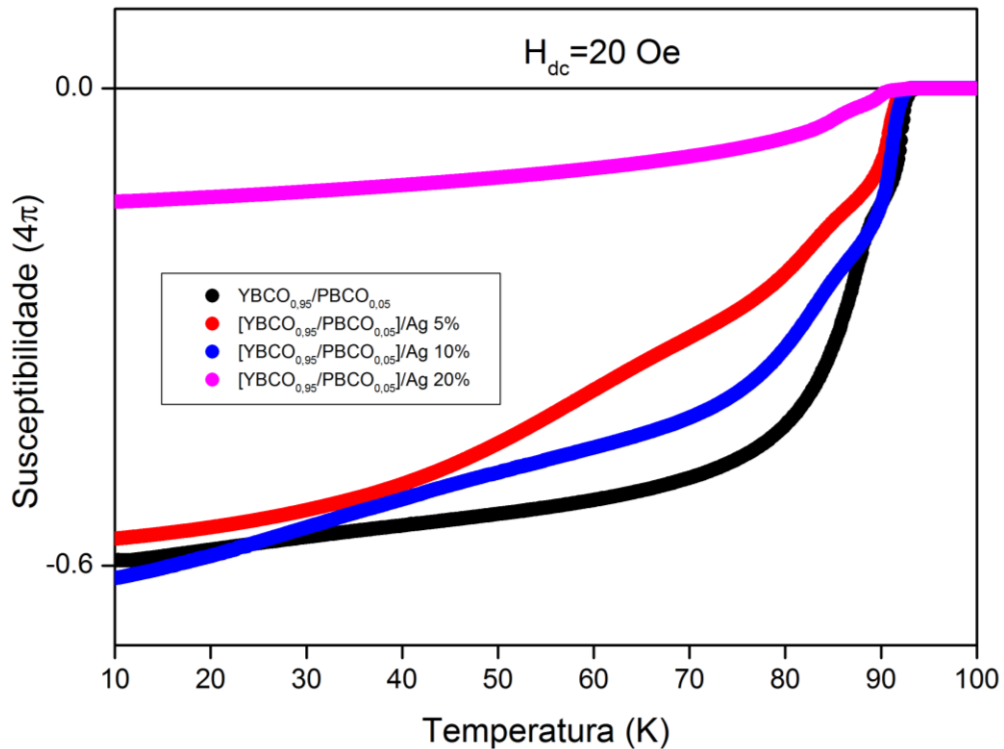
Tabela 7 – Dimensões das amostras $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$, $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,05}$, $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-[Ag]}_{0,1}$ e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-[Ag]}_{0,2}$ utilizadas nas medidas magnéticas.

	a (mm)	b (mm)	c (mm)
$\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$	1,24	1,68	7,36
$[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,05}$	1,08	1,36	6,00
$[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,1}$	1,06	1,90	5,92
$[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,2}$	1,18	1,38	5,18

Fonte: o autor.

Na figura 31, temos a susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$, $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,05}$, $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-[Ag]}_{0,1}$ e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-[Ag]}_{0,2}$, realizada pelo protocolo ZFC com campo aplicado de 20 Oe.

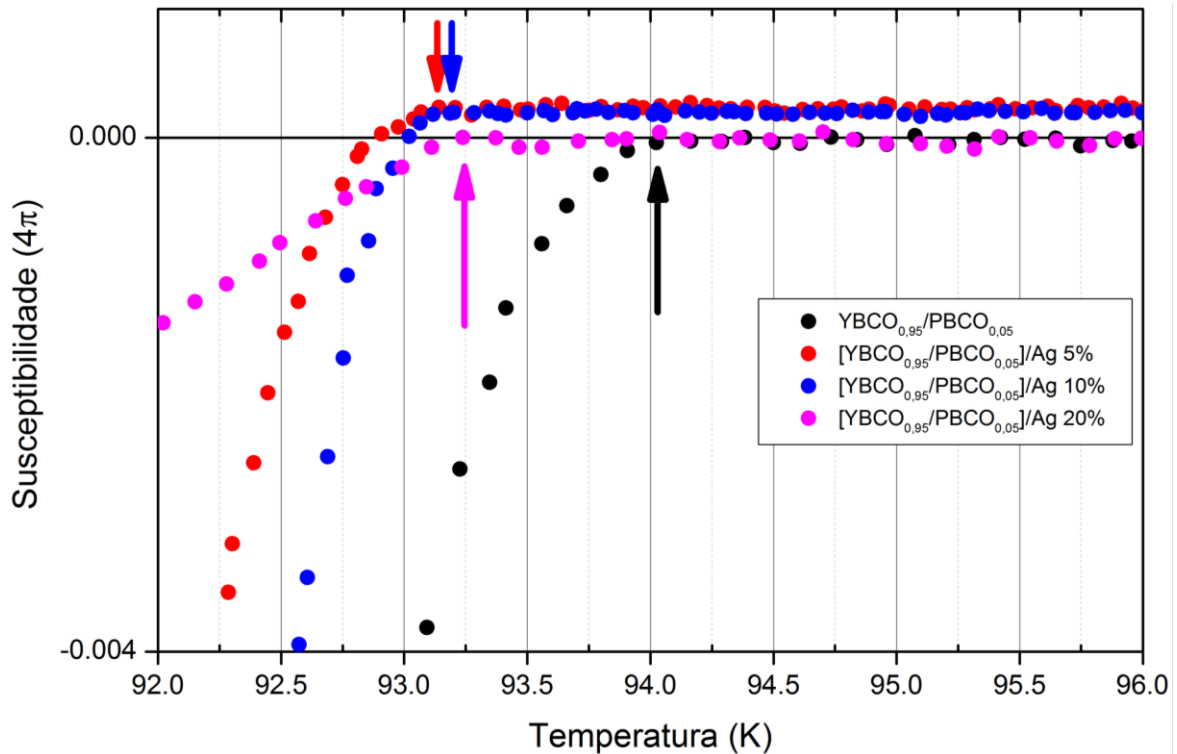
Figura 31 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura no processo ZFC com campo de 20 Oe para as amostras de $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ (preta), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,05}$ (vermelha), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-[Ag]}_{0,1}$ (azul) e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-[Ag]}_{0,2}$ (magenta).



Fonte: o autor.

É possível perceber que a prata diminui a característica diamagnética dos compósitos. Embora a prata tenda a se depositar entre os grãos e nos poros, ela não diminuiu significativamente a característica granular das amostras, conforme podemos notar pelos degraus abaixo da transição NS. Na figura 32 temos ampliada a região da transição normal-supercondutora para as curvas de susceptibilidade em função da temperatura. Podemos verificar que as temperaturas de transição estão próximas dos valores obtidos pelas medidas de transporte.

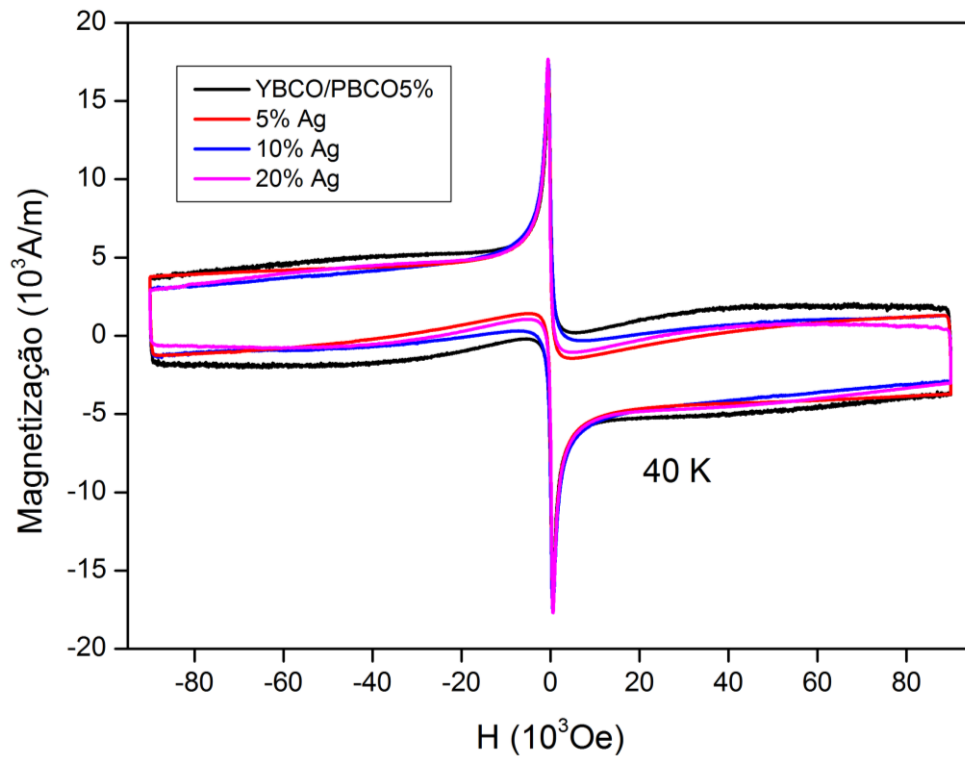
Figura 32 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura na região próxima a transição NS para as amostras de $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ (preta), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,05}$ (vermelha), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-[Ag]}_{0,1}$ (azul) e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-[Ag]}_{0,2}$ (magenta).



Fonte: o autor.

A caracterização dos compósitos por medidas de histerese magnética são mostradas na figura 33. Os resultados mostraram que a prata tem influência direta na estabilização da magnetização dos compósitos. Isto porque o aumento da prata nas amostras das curvas de histerese mostrou que a magnetização permanece quase que inalterada. Este resultado reflete diretamente nos valores de densidade de corrente crítica.

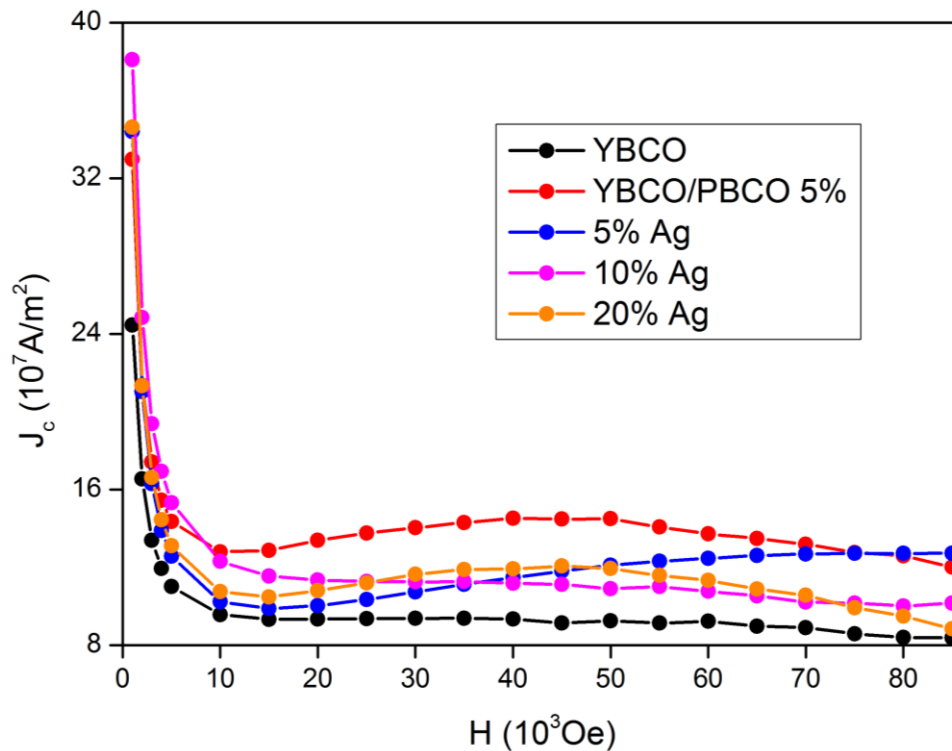
Figura 33 - Magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 40 K para as amostras de $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ (preta), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,05}$ (vermelha), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-[Ag]}_{0,1}$ (azul) e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-[Ag]}_{0,2}$ (magenta).



Fonte: o autor.

Das curvas de histerese foi possível obter as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético, mostradas na figura 34.

Figura 34 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de YBCO (preta), $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ (vermelha), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,95}\text{-[Ag]}_{0,05}$ (azul), $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,9}\text{-[Ag]}_{0,1}$ (magenta) e $[\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}]_{0,8}\text{-[Ag]}_{0,2}$ (laranja).



Fonte: o autor.

Interessante notar que a amostra YBCO apresenta densidade de corrente crítica menor que as amostras dopadas com Pr e/ou prata. Em campos magnéticos abaixo de $10 \times 10^3 \text{Oe}$ as amostras dopadas com prata apresentaram densidade de corrente crítica maior do que a amostra $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$. Entretanto, para campos mais fortes a prata diminuiu a corrente crítica. Na amostra com 10% de Ag a corrente crítica diminui sistematicamente com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado, enquanto que na amostra com 5% de prata a corrente diminui até o campo de $15 \times 10^3 \text{Oe}$ e após aumenta, quase linearmente. Já nas amostras $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ e com 20% de prata a corrente crítica diminui até o campo de $10 \times 10^3 \text{Oe}$, em seguida tem um leve aumento até o campo de $50 \times 10^3 \text{Oe}$ e começa a diminuir novamente.

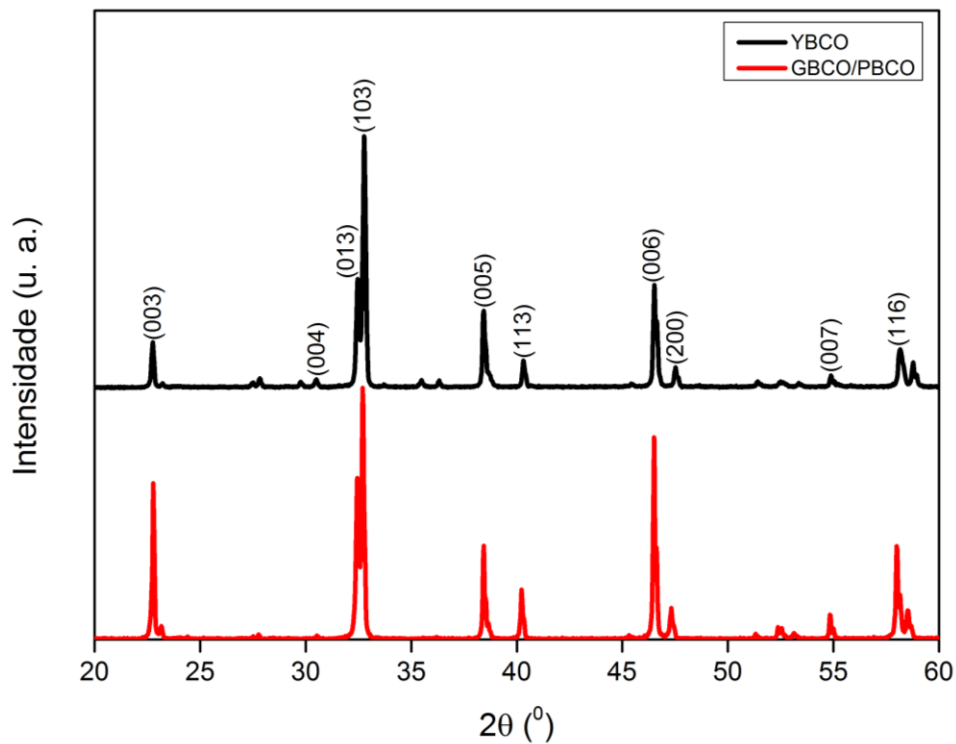
A capacidade de blindagem magnética de amostras de YBCO com prata foi sistematicamente estudada por Silva Filho⁴³. O autor verificou que a prata tende a diminuir o efeito de blindagem devido à diminuição de centros de aprisionamento intergrão.

4.3 Compósito $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$

4.3.1 Difratoformas de raios X

Na figura 35 podemos visualizar o difratograma do compósito $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ e observamos que houve a formação da mesma estrutura do YBCO supercondutor, similarmente aos resultados anteriores.

Figura 35 - Padrão de difração de raios X para o compósito supercondutor $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$.



Fonte: o autor.

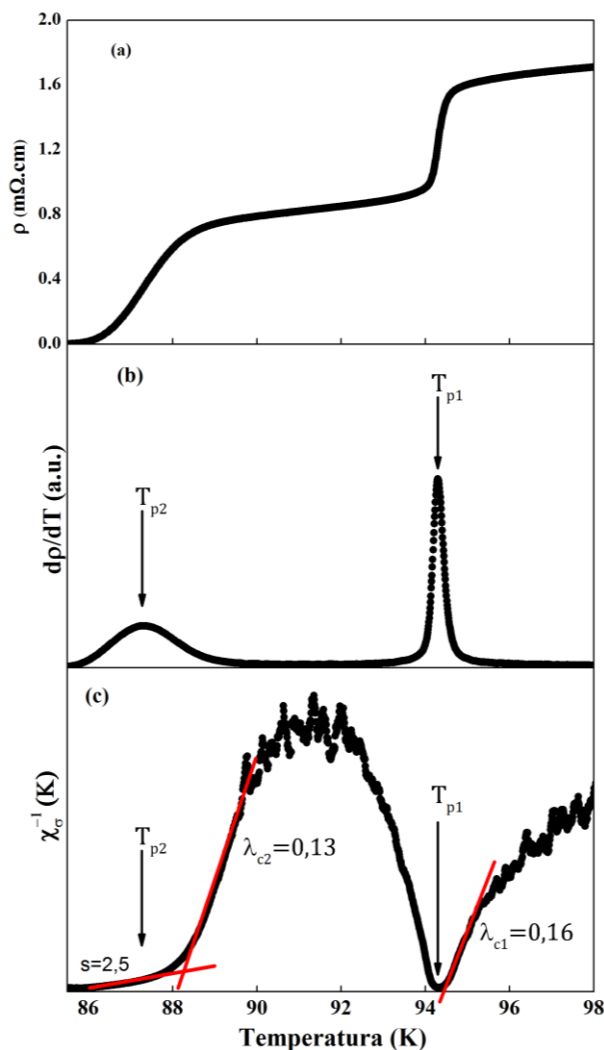
4.3.2 Medidas de resistividade elétrica e Flutuações termodinâmicas

No quadro (a) da figura 36 podemos visualizar a dependência da resistividade com a temperatura. O resultado mostra um comportamento similar aos observados nas amostras $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$, sugerindo a ocorrência da dupla transição e comprovado pelo surgimento dos dois picos no quadro (b) da mesma figura. Pela análise de expoentes críticos obtemos os expoentes $\lambda_{c1} = 0,16$ acima de T_{p1} e o expoente $\lambda_{c2} = 0,13$ entre T_{p1} e T_{p2} , mostrados no quadro (c) da

figura 36. Este dois expoentes garantem que as transições são genuinamente supercondutoras. Abaixo de T_{p2} obtemos o expoente característico dos sistemas granulares $s = 2,5$.

É importante ressaltar, que no caso das amostras com ítrio, tanto as amostras com substituição dentro do grão, na forma $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, quanto os compósitos, $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-y}[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_y$, apresentam a dupla transição devido a dopagem com o praseodímio. Entretanto, nas amostras com gadolínio, quando o praseodímio é substituído dentro do grão, ou seja, em amostras $Gd_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, não se verifica a ocorrência da dupla transição⁴⁴. Como conclusão podemos dizer que materiais supercondutores processados na forma de compósitos realmente podem apresentar características distintas.

Figura 36 - (a) Resistividade elétrica, (b) derivada da resistividade elétrica e (c) χ_σ^{-1} em função da temperatura para o compósito $[GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,95}[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,05}$.



Fonte: o autor.

Os parâmetros do composto $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ podem ser visualizados na tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros característicos para o composto supercondutor $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$.

ρ (300 K)	T_{c0} (K)	T_{p1} (K)	T_{p2} (K)	Δ $(T_{p1} - T_{p2})$ (K)
3,2	85,5	94,3	87,3	7,0

Fonte: o autor.

4.3.3 Medidas magnéticas

Na figura 37 temos a susceptibilidade magnética em função da temperatura com um campo magnético aplicado de 20 Oe pelo protocolo ZFC. As dimensões da amostra utilizada nas medidas magnéticas estão listadas na tabela 9.

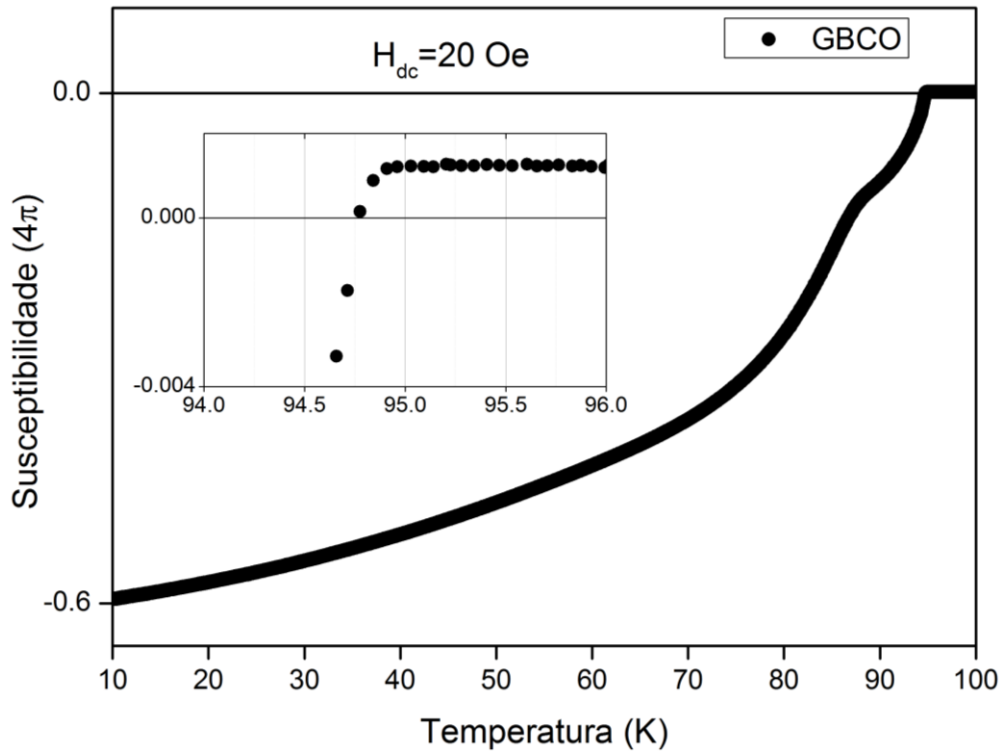
Tabela 9 – Dimensões da amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ utilizada nas medidas magnéticas.

	a (mm)	b (mm)	c (mm)
$[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$	1,2	1,38	6,08

Fonte: o autor.

Podemos constatar que a temperatura de transição do estado normal para o estado supercondutor está de acordo com o valor obtido na medida de resistividade elétrica.

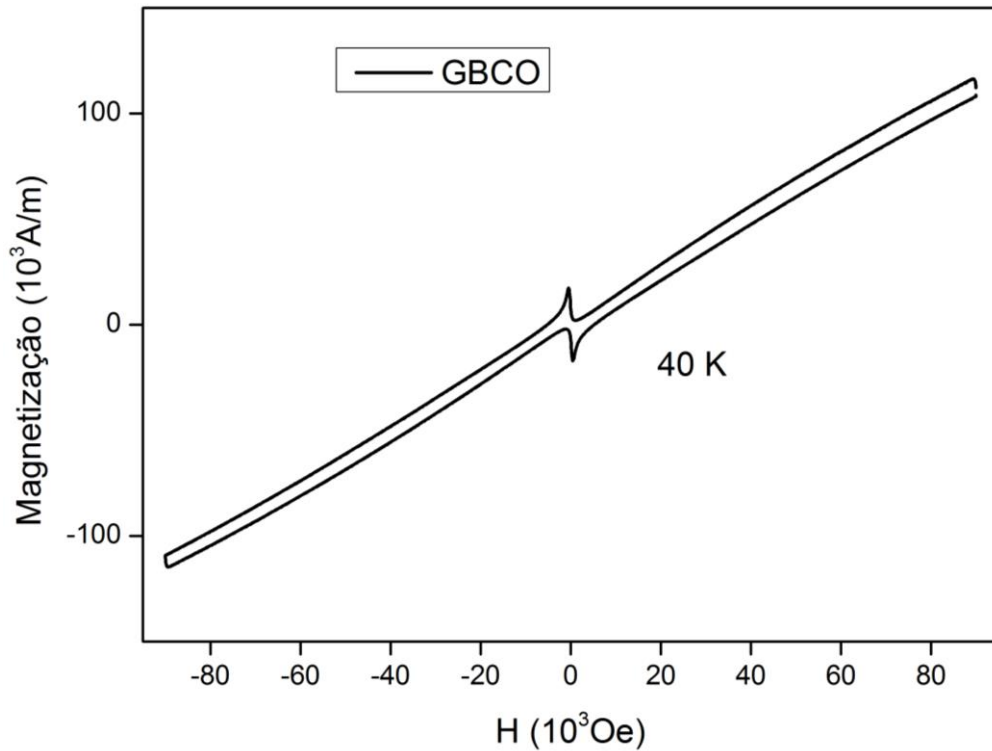
Figura 37 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura no processo ZFC com campo de 20 Oe para a amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$.



Fonte: o autor.

Na figura 38 podemos visualizar a magnetização em função do campo aplicado, em temperatura de 40 K, e notamos que o compósito $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ tem uma resposta magnética diferente dos compósitos estudados anteriormente. Isto deve estar relacionado com o fato de o gadolínio possuir ordenamento ferromagnético em temperaturas inferiores a 293 K enquanto o ítrio possui ordenamento paramagnético^{45,46}.

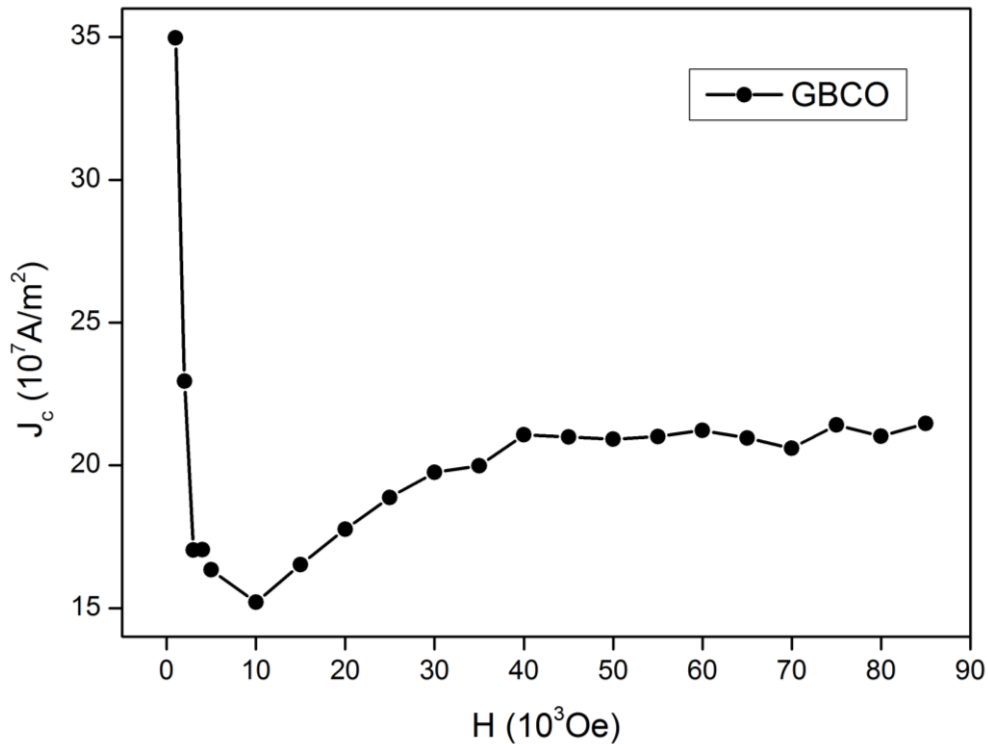
Figura 38 - Magnetização em função do campo magnético aplicado na temperatura de 40 K para a amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}\text{-}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$.



Fonte: o autor.

Utilizando o modelo de Bean foi possível determinar a densidade de corrente crítica e analisamos a sua dependência com o campo aplicado através da figura 39. Entre os campos magnéticos de 0 a $10 \text{ } 10^3 \text{ Oe}$ a corrente crítica diminui abruptamente enquanto que entre os campos de 10 a $40 \text{ } 10^3 \text{ Oe}$ há um aumento significativo da corrente crítica ficando aproximadamente constante até o campo máximo utilizado de $90 \text{ } 10^3 \text{ Oe}$.

Figura 39 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para a amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$.



Fonte: o autor.

4.4 Discussão geral

O desdobramento da transição normal-supercondutora não é uma característica somente das amostras estudadas neste trabalho. Dupla transição normal-supercondutora foi observada em amostras dopadas de $(\text{Y},\text{Ho},\text{Er})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na forma de monocristal e policristalina^{13,14,47,48} além de $(\text{Y},\text{Er},\text{Ho},\text{Gd})_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na forma policristalina⁴⁹. Entretanto, não foi observado em amostras policristalinas de $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁴⁴ e $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁵⁰. Também foi observado em outras amostras dopadas com Pr ou Ce produzidas por diferentes rotas térmicas^{15,51}. Além disso, é importante salientar que a dupla transição não é observada apenas a partir da análise das suas derivadas, mas principalmente a partir da análise dos expoentes críticos. Com análises apenas das derivadas, não seria possível concluir a existência de dupla transição e que ela está relacionada com uma separação de fases. A presença de não-homogeneidades nas amostras também pode produzir outros picos na derivada, mas não produz

expoentes críticos. Essa discussão foi amplamente considerada no trabalho publicado na Ref.(13).

As propriedades de transporte dos compósitos constituídos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foram previamente estudado por Yoshida et al.¹⁷. Os autores encontraram que a resistência elétrica e o diamagnetismo era governado pela presença de uma terceira fase dada por $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ produzida em torno dos contornos de grãos de YBCO e PBCO. A resistividade como função da temperatura foi caracterizada, principalmente, por uma queda na temperatura T_{p1} , na qual os autores correspondem com a supercondutividade dos grãos de YBCO e um aumento da resistividade em baixas temperaturas, em torno de T_{p2} . Nesta região os autores relacionam o efeito à terceira fase. A estrutura do compósito foi descrita como sendo resultado de dois sistemas de percolação com resolução estrutural em escalas nano e micrometro¹⁷.

Além disso, Yoshida investigou o processo de percolação nos caminhos supercondutores sobre a transição normal-supercondutor em $\text{R}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R= terras-raras)^{15,16}. Os autores consideram que esses materiais podem ser considerados como uma solução cristalina sólida mista constituída de duas células unitárias: R-123 (célula R) e Pr-123 (célula Pr), onde uma estrutura bidimensional do sítio de percolação é construído ao longo do plano ab. O modelo proposto pelo autor deu resultados quantitativos para a transição normal-supercondutor dependendo do tamanho iônico de acordo com observações experimentais para uma variedade de cupratos dopados com base em R(Pr)-123^{15,16}.

De forma geral, todos os compósitos estudados neste trabalho apresentaram estrutura cristalina ortorrômbica semelhante à estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supercondutor. Além disso, a dopagem da fase PBCO nas amostras de YBCO e GBCO acarretou no desdobramento de duas temperaturas de transição normal-supercondutora, nomeados de T_{p1} e T_{p2} . O aumento do dopante PBCO tende a alargar a transição NS, afetando principalmente a temperatura T_{p2} , levando-a a temperaturas mais baixas. Com a análise de expoentes críticos observamos que as temperaturas T_{p1} e T_{p2} correspondem a transições genuinamente supercondutoras e não um efeito apenas da granularidade da amostra.

Já a dopagem de prata na amostra $\text{YBCO}_{0,95}\text{-PBCO}_{0,05}$ também afeta mais significativamente a temperatura T_{p2} , ocasionando o seu desaparecimento com uma

dopagem de 20% de Ag. Como a prata tende a se alocar entre os grãos e poros, conforme trabalhos anteriores mostraram, este resultado reforça a ideia de que a segunda transição seja fruto de uma terceira fase composta de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ entre os grãos de YBCO e PBCO.

As temperaturas de transição nas medidas magnéticas obtiveram valores bem próximos aos valores obtidos por medidas de resistividade elétrica. Com relação ao efeito de blindagem, o praseodímio tende a melhorar este efeito conforme vimos nas amostras $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,95}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,05}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,9}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,1}$ em relação à amostra pura $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Entretanto, a prata tende a diminuir o efeito de blindagem conforme observamos nas amostras $[YBCO_{0,95}-PBCO_{0,05}]_{0,95}-[Ag]_{0,05}$, $[YBCO_{0,95}-PBCO_{0,05}]_{0,9}-[Ag]_{0,1}$ e $[YBCO_{0,95}-PBCO_{0,05}]_{0,8}-[Ag]_{0,2}$. Já a amostra $[GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,95}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{0,05}$ possui um comportamento diferenciado pelo fato do gadolínio possuir um ordenamento ferromagnético. Os cálculos de densidade de corrente crítica, segundo o modelo de Bean, mostraram que todas as amostras deste trabalho possuem a mesma ordem de grandeza $10^7 A/m^2$.

5 Conclusões

Das análises dos padrões de raios X obtivemos que todos os compósitos preparados neste trabalho apresentaram estrutura cristalina ortorrômbica semelhante ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supercondutor. Além disso, as amostras dopadas com prata apresentaram fases secundárias de prata metálica e óxido de prata.

As medidas de resistividade elétrica apresentaram dupla transição para as amostras dopadas com praseodímio, com exceção da amostra dopada com 20% de prata. O aumento da quantidade de praseodímio tende a aumentar a largura de transição do estado normal para o estado supercondutor.

As análises de expoentes críticos demonstraram que o desdobramento da transição do estado normal para o estado supercondutor, causada pelo praseodímio, são transições genuinamente supercondutoras independentes e ocorrem em regiões diferentes.

A dopagem de 20% de prata no compósito $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ eliminou a segunda transição supercondutora produzida pelo praseodímio, demonstrando que a dupla transição tem uma forte relação com os contornos de grãos, já que a prata tende a se alocar nessas regiões. Desta forma alcançamos de forma positiva ao nosso objetivo principal.

Além disso, os resultados deste trabalho mostraram que a produção de amostras supercondutoras na forma de compósito podem apresentar características distintas de amostras preparadas com dopagens dentro dos grãos, como o caso da amostra $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ que apresentou a dupla transição supercondutora.

Para os compósitos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$, as medidas magnéticas mostraram que a dopagem do praseodímio melhora o efeito de blindagem magnética em relação à amostra pura e também há um aumento significativo na densidade de corrente crítica suportada. Para as amostras $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ com dopagem de óxido de prata, a capacidade de blindagem magnética é diminuída com o aumento da concentração de prata, conseqüentemente, a densidade de corrente crítica suportada pelo sistema também diminui. O compósito $[\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,95}-[\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{0,05}$ possui valores de susceptibilidade magnética próxima ao do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, entretanto, o

comportamento da magnetização na curva de histerese é bem distinta, possivelmente pelo fato do gadolínio possuir ordenamento ferromagnético enquanto o ítrio possui ordenamento paramagnético. A densidade de corrente crítica também possui um comportamento distinto possuindo valores superiores ao YBCO.

Referências bibliográficas

- 1 BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. **Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system.** Zeitschrift für Physik B, vol. 64, pag. 189, 1986.
- 2 BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. **Theory of superconductivity.** Physical Review, vol. 108, pag. 1175, 1957.
- 3 BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. **Microscopic theory of superconductivity.** Physical Review, vol. 106, pag. 162, 1957.
- 4 WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J. **Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase YBaCuO compound system at ambiente pressure.** Physical Review Letters, vol. 58, pag. 908, 1987.
- 5 MAPLE, M. B. et al. **RBa₂Cu₃O_{7-δ} (R = RARE EARTH) High-T_c magnetic superconductors.** Physica B+C, vol. 148, pag. 155, 1987.
- 6 SODERHOLM, L. et al. **Incorporation of Pr in YBa₂Cu₃O_{7-δ}: electronic effects on superconductivity.** Nature, vol. 328, pag. 604, 1987.
- 7 NEUMEIER, J. J. et al. **Hole filling and pair breaking by Pr ions in YBa₂Cu₃O_{6.95±0.02}.** Physical Review Letters, vol. 63, pag. 2516, 1989.
- 8 FINK, J. et al. **Evidence against hole filling by Pr in YBa₂Cu₃O₇.** Physical Review B, vol. 42, pag. 4823, 1990.
- 9 GUO, G. Y.; TEMMERMAN, W. M. **Suppression of superconductivity in PrBa₂Cu₃O₇: 4f and conduction-band hybridization effect.** Physical Review B, vol. 41, pag. 6372, 1990.
- 10 MUROI, M.; STREET, R. **Percolative superconducting transition in Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_y.** Physica C, vol. 216, pag. 345, 1993.
- 11 BLACKSTEAD, H. A. et al. **Observation of superconductivity in PrBa₂Cu₃O₇.** Physical Review B, vol. 54, pag. 6122, 1996.
- 12 ZOU, Z. et al. **Superconducting PrBa₂Cu₃O_x.** Physical Review Letters, vol. 80, pag. 1074, 1998.
- 13 BARROS, F. M. et al. **Unconventional superconducting granularity of the Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} compound.** Physical Review B, vol. 73, pag. 094515, 2006.
- 14 BARROS, F. M. et al. **Magnetoresistivity, fluctuation conductivity and magnetic irreversibility in the Y_{0.95}Pr_{0.05}Ba₂Cu₃O_{7-δ} compound: a case of split pairing transition.** Physica C, vol. 408, pag. 632, 2004.

- 15 YOSHIDA, K. **Percolation process on the superconducting paths in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . Physical Review B, vol. 60, pag. 9325, 1999.
- 16 YOSHIDA, K. **Ionic size effect due to a nonclassical percolation process on the superconductor-insulator transition in $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R=rare earth)**. Physical Review B, vol. 76, pag. 024514, 2007.
- 17 YOSHIDA, K.; HARADA, T.; KOJIMA, E. **Transport behaviour due to structural control of cuprate composites $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}-PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . Superconductor Science and Technology, vol. 16, pag. 720, 2003.
- 18 PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos do sistema supercondutor $(Y-Er)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 2010, 144f. Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2010.
- 19 HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTIVITY. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/High-temperature_superconductivity - acessado dia 22/7/2015.
- 20 ARAUJO-MOREIRA, F. M. et al. **Superconductivity in sintered-polycrystalline $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . Physica B, vol. 284-288, pag. 1033, 2000.
- 21 LI, W-H. et al. **Magnetic order of Pr in $PrBa_2Cu_3O_7$** . Physical Review B, vol. 40, pag. 5300(R), 1989.
- 22 AKHAVAN, M. **The question of Pr in HTSC**. Physica B, vol. 321, pag. 265, 2002.
- 23 FEHRENBACHER, R.; RICE, T. M. **Unusual electronic structure of $PrBa_2Cu_3O_7$** . Physical Review Letters, vol. 70, pag. 3471, 1993.
- 24 XU, Y.; GUAN, W. **Evidence for pair-breaking in $(R_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-y}$ (R=Er, Y, Dy, Gd, Eu) systems**. Applied Physics Letters, vol. 59, pag. 2189, 1991.
- 25 PUREUR, Paulo. **Supercondutividade e materiais supercondutores**. 1 ed. Porto Alegre. Instituto de Física – UFRGS. 2004.
- 26 KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 5 ed. Rio de Janeiro. Guanabara Dois S. A. 1978.
- 27 ASLAMAZOV, L. G.; LARKIN, A. I. **Effect of fluctuations on the properties of a superconductor above the critical temperature**. Soviet Physics Solid State, vol. 10, pag. 875, 1968.
- 28 HOHENBERG, P. C.; HALPERIN, B. I. **Theory of dynamic critical phenomena**. Review Modern Physics, vol. 49, pag. 435, 1977.
- 29 FISHER, D. S.; FISHER, M. P. A.; HUSE, D. A. **Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors**. Physical Review B, vol. 43, pag. 130, 1991.

- 30 LOBB, C. J. **Critical fluctuations in high-Tc superconductors**. Physical Review B, vol. 36, pag. 3930, 1987.
- 31 CHAR, K.; KAPITULNIK, A. **Fluctuation conductivity in inhomogeneous superconductors**. Zeitschrift fur Physik B, vol. 72, pag. 253, 1988.
- 32 PEYRAL, P. et al. **Scaling in superconducting ceramics**. Journal of the Less Common Metals, vol. 151, pag. 49, 1989.
- 33 ROSE-INNES, A. C.; Rhoderick, E. H. **Introduction to superconductivity**. New York. Pergamon Press, 1969.
- 34 MATSUSHITA, T. **Flux pinning in superconductors**. Berlin. Springer, 2007.
- 35 PEREIRA, S. H.; FELIX, M. G. **100 anos de supercondutividade e a teoria de Ginzburg-Landau**. Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 35, pag. 1313, 2013.
- 36 BEAN, C. P. **Magnetization of hard superconductors**. Physical Review Letters, vol. 8, pag. 250, 1962.
- 37 BEAN, C. P. **Magnetization of high-field superconductors**. Review Modern Physics, vol. 36, pag. 31, 1964.
- 38 TRIPODI, A. C. Resposta magnética de supercondutores estruturados: dependência com a granulometria. 2010. 60f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de São Carlos. 2010.
- 39 KOUVEL, J. S; FISHER, M. E. **Detailed magnetic behavior of nickel near its Curie point**. Physical Review, vol. 136, pag. A1626, 1964.
- 40 HARADA, T.; YOSHIDA, K. **The effects of Pr-doping on the critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Physica C, vol. 383, pag. 48, 2002.
- 41 WEN, H.; ZHAO, Z. **Fishtail effect and small size normal core pinning in melt-textured-growth $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bulks**. Applied Physics Letters, vol. 68, pag. 856, 1996.
- 42 WELP, U. et al. **Magnetization hysteresis and flux pinning in twinned and untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single**. Applied Physics Letters, vol. 57, pag. 84, 1990.
- 43 SILVA FILHO, J. P. Depinning do fluxo de Josephson em compósitos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$. 1997. 78f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1997.
- 44 LOPES, C. S. et al. **Analysis of fluctuation conductivity of granular $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor**. Modern Physics Letters B, vol. 24, pag. 2465, 2010.

- 45 KIM, B. et al. **Temperature-Dependent conduction-band exchange splitting in ferromagnetic hcp gadolinium: Theoretical predictions and photoemission experiments**. Physical Review Letters, vol. 68, pag. 1931, 1992.
- 46 LEWOWSKI, T.; WOZNIAK, K. **Measurement of Curie temperature for gadolinium: a laboratory experiment for students**. European Journal of Physics, vol. 18, pag. 453, 1997.
- 47 SOUSA, W. T. B. et al. **Critical and Gaussian conductivity fluctuations in granular $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor**. Journal Superconductivity and Novel Magnetism, vol. 23, pag. 1307, 2010.
- 48 KURELO, A. R. et al. **Fluctuation-induced conductivity of polycrystalline (Ho-Ce) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor**. Brazilian Journal Physics, vol. 41, pag. 1, 2011.
- 49 JURELO, A. R. et al. **Splitting of the pairing transition and coherence transition in $\text{R}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (R=Y, Er, Ho and Gd)**. Superconductor Science and Technology, vol. 25, pag. 035001, 2012.
- 50 MURER, M. et al. **Fluctuation-induced conductivity of polycrystalline $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor**. Revista Mexicana de Física, vol. 58, pag. 404, 2012.
- 51 LIU, S. J.; GUAN, W. **Spin gap in the normal state of Pr-doped and oxygen-deficient $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors**. Physical Review B, vol. 58, pag. 11716, 1998.