

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

**MÔNICA MURER**

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DOS FENÔMENOS  
CRÍTICOS NO SUPERCONDUTOR  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Ponta Grossa – PR  
2012

**MÔNICA MURER**

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DOS FENÔMENOS  
CRÍTICOS NO SUPERCONDUTOR  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Dissertação 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 Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior

Ponta Grossa – PR  
2012

M975p Murer, Mônica  
Processamento, caracterização e estudos dos fenômenos críticos no supercondutor  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$  / Mônica Murer. Ponta Grossa, 2012.  
91f.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador: Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior

1. Supercondutividade. 2. Cério. 3. Sistema  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ .  
I. Rodrigues Junior, Pedro. II. T.

CDD: 537.623

## TERMO DE APROVAÇÃO


MÔNICA MURER

"PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DOS FENÔMENOS CRÍTICOS  
NO SUPERCONDUTOR  $(\text{GD}_{1-x}\text{CE}_x)\text{BA}_2\text{CU}_3\text{O}_{7-8}$ "

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

Orientador:

  
Prof. Dr. Pedro Rodrigues Júnior  
Departamento de Física, UEPG/PR

  
Prof. Dr. André Maurício Brinatti  
Departamento de Física, UEPG/PR

  
Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias  
Departamento de Física, UFPEL/PR

Ponta Grossa, 09 de março de 2012.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Divercindo e Mafalda, meus exemplos de vida.  
Em memória do meu querido avô Francisco, um exemplo de bondade.  
A minha filha Rafaela, meu motivo de orgulho.

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior, pela dedicação e seriedade com que me orientou neste trabalho. Também pela confiança e amizade.

Ao Professor Dr. Alcione Roberto Jurelo, pela grande contribuição no aprendizado e pelo apoio desde o início deste trabalho.

À Professora Dr. Rosângela Menegotto Costa, pelo incentivo e pela grande contribuição no estudo dos fenômenos críticos.

Ao Professor Dr. Gelson B. de Souza, pela disponibilidade para obtenção e esclarecimentos em relação às medidas de MEV.

Ao meu colega e amigo Marlon Luiz Hneda, pelo incentivo, companheirismo e principalmente pela ajuda na obtenção dos resultados.

Ao meu colega Yuri, pela contribuição no processamento das amostras e durante a realização das medidas.

À Josecler secretária do PPG-Ciências/Física, pela disponibilidade em todos os momentos em que precisei.

Aos colegas do mestrado e do laboratório, que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha filha Rafaela pela paciência e compreensão nos momentos que me ausentei para estudar.

Ao Marcelo pelo incentivo, compreensão e carinho.

Aos meus pais e meus irmãos pela compreensão, carinho e incentivo.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais  
voltará ao seu tamanho original.”

(Albert Einstein)

## Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo sistemático dos efeitos da adição de CeO<sub>2</sub> no sistema supercondutor (Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, com  $0,0 \leq x \leq 0,05$ , na forma policristalina. As amostras foram obtidas seguindo a técnica padrão de reação de estado sólido onde foram utilizados precursores químicos de alta pureza (99,99%), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub> e CuO. A caracterização estrutural das amostras foi realizada com auxílio da técnica de difração de raio X e de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A caracterização das propriedades físicas e a análise dos expoentes críticos foram realizadas a partir de medidas da resistividade elétrica contra a temperatura. Os resultados obtidos, a partir de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura mostram que a adição do CeO<sub>2</sub> provoca redução na temperatura da transição normal supercondutora, alargamento no intervalo de temperaturas no qual ocorre a transição normal supercondutora, acentua o caráter granular do sistema tornando-o mais sensível aos efeitos de corrente e induz um desdobramento na transição de pareamento. A análise das flutuações acima de T<sub>C</sub> revela dois regimes, primeiro um regime gaussiano homogêneo tridimensional mais distante de T<sub>C</sub> e, na região muito próxima de T<sub>C</sub> o regime de flutuações genuinamente críticas, onde os expoentes são interpretados como aqueles previstos pela classe de universalidade 3D-XY. Foi observado também, um regime de flutuações críticas com expoentes  $\lambda = 0,25$ ,  $\lambda = 0,18$  e  $\lambda = 0,08$ , que não possuem ainda uma fundamentação teórica consistente. Na região paracoerente, abaixo de T<sub>C</sub>, nas vizinhanças imediatas de T<sub>C0</sub>, os expoentes encontrados apresentam valores correspondentes à transição paracoerente-coerente de ordem granular.

Palavras-chave: supercondutividade, cério, sistema (Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.



## Abstract

This work presents a systematic study of the effects of CeO<sub>2</sub> addition to the superconductor system (Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, with 0,0 ≤ x ≤ 0,05, in polycrystalline form. Samples were obtained following the solid state reaction standard technique in which high purity chemical precursors (99,99%) were employed, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, BaCO<sub>3</sub> and CuO. For the structural characterization of the samples, X- ray diffraction and scan electronic microscopy (SEM) were used. Physical properties characterization and critical exponent analysis were carried out from the electrical resistivity measurements at different temperatures. Results obtained, from the electrical resistivity measurements as a function of temperature revealed that CeO<sub>2</sub> addition produces reduction of the superconductor normal transition temperature, widening the temperature interval in which the superconductor normal transition occurs, highlights the granular nature of the system making it more sensitive to the current effects and leads to a splitting of the parity transition. The analysis of fluctuations above T<sub>C</sub> presented two regimes, first a tridimensional homogeneous Gaussian regime ahead T<sub>C</sub> and, in the T<sub>C</sub> very proximal region the genuinely critical fluctuations regime, in which the exponents are interpreted as those foreseen by the universality class 3D-XY. A critical fluctuation regime with exponents λ = 0,25 λ = 0,18 and λ = 0.08, for which there is no consistent theoretical foundation, was also observed. In the paracoherent region, below T<sub>C</sub>, in the T<sub>C0</sub> immediate surroundings, exponents found presented values correspondent to the paracoherent transition, coherent of granular order.

Key-words: Superconductivity, Cerium, Gd<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> system.

## Lista de figuras

<b>FIGURA 1.1:</b>	Medida de resistividade realizada por Wu e Col.....	17
<b>FIGURA 1.2:</b>	Estrutura cristalina do $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ .....	19
<b>FIGURA 1.3:</b>	Estrutura cristalina do composto $\text{MgB}_2$ .....	19
<b>FIGURA 1.4:</b>	Estrutura cristalina dos compostos baseados em Fe.....	20
<b>FIGURA 1.5:</b>	Estrutura cristalina do $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ - (Y358).....	21
<b>FIGURA 1.6:</b>	Evolução histórica da temperatura crítica dos supercondutores desde a sua descoberta em 1911.....	23
<b>FIGURA 1.7:</b>	Superfície tridimensional que limita o estado supercondutor.....	24
<b>FIGURA 1.8:</b>	Calor específico em função da temperatura para um metal no estado normal (linha tracejada) e no estado supercondutor (linha cheia).....	26
<b>FIGURA 1.9:</b>	Diagrama de fases para o supercondutor do tipo I (esquerda) e do tipo II (direita).....	27
<b>FIGURA 1.10:</b>	O estado de vórtices de Abrikosov.....	28
<b>FIGURA 1.11:</b>	Penetração do campo magnético no interior de um supercondutor.....	29
<b>FIGURA 2.1:</b>	Difratogramas de raio X para sistemas $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , onde RE = Er, Ho, Y, Eu e Gd.....	33
<b>FIGURA 2.2:</b>	Estrutura ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	34
<b>FIGURA 2.3:</b>	Variação do $T_c$ em função da oxigenação $\delta$ para amostras REBCO.....	35

<b>FIGURA 2.4:</b>	(a) Medida de resistividade elétrica em função da temperatura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ policristalinos e (b) derivada em função da temperatura apresentando dois picos.....	36
<b>FIGURA 2.5:</b>	Representação esquemática do ordenamento magnético de (a) sistema $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$ ( $T = 40 \text{ K}$ ) e (b) sistema $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ( $T = 40\text{K}$ ).....	38
<b>FIGURA 2.6:</b>	Região paracondutora, paracoerente e coerente.....	41
<b>FIGURA 2.7:</b>	Representação das fases paracoerente (a) e coerente (b) em um supercondutor granular. A direção das setas azuis representa as fases do parâmetro de ordem.....	46
<b>FIGURA 3.1:</b>	Imagem da superfície de uma amostra policristalina $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ obtida no MEV com aumento de 5000X.....	48
<b>FIGURA 3.2:</b>	Diagrama de tratamento térmico para a calcinação e sinterização das amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	50
<b>FIGURA 3.3:</b>	Etapas seguidas durante o processamento das amostras policristalinas.....	51
<b>FIGURA 3.4:</b>	Esquema do Sistema Criogênico.....	53
<b>FIGURA 3.5:</b>	Equipamento para medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.....	54
<b>FIGURA 3.6:</b>	Amostra com os contatos elétricos para medidas de resistividade elétrica.....	55
<b>FIGURA 4.1:</b>	Difratogramas de raios X para as amostras de $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com $x = 0,00, 0,025$ e $0,050$ .....	57
<b>FIGURA 4.2:</b>	Microscopia eletrônica de varredura (150X) para a amostra AM2, com 2,5% de Ce (esquerda) e amostra AM3, com 5% de Ce (direita). Imagem feita com elétrons retroespalhados.....	59
<b>FIGURA 4.3:</b>	Microscopia eletrônica de varredura (500X) para a amostra AM2, com 2,5% de Ce (esquerda) e amostra AM3, com 5% de Ce (direita). Imagem feita com elétrons retroespalhados.....	59

<b>FIGURA 4.4:</b>	Microscopia eletrônica de varredura (1500X) para a amostra AM2, com 2,5% de Ce (esquerda) e amostra AM3, com 5% de Ce (direita). Imagem feita com elétrons retroespalhados.....	60
<b>FIGURA 4.5:</b>	Microscopia eletrônica de varredura (6000X) para a amostra fraturada AM2, com 2,5% de Ce.....	61
<b>FIGURA 4.6:</b>	Microscopia eletrônica de varredura (1500X) para a amostra fraturada AM3, com 5% de Ce. Imagem feita com elétrons retroespalhados.....	61
<b>FIGURA 4.7:</b>	Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM4 com $i = 5\text{mA}$ .....	63
<b>FIGURA 4.8:</b>	Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM1, AM2 e AM3 com $i = 5\text{mA}$ .....	64
<b>FIGURA 4.9:</b>	Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM1, AM2 e AM3, com $i = 10\text{mA}$ .....	65
<b>FIGURA 4.10:</b>	Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM1, AM2 e AM3, com $i = 15\text{mA}$ .....	65
<b>FIGURA 4.11:</b>	Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM1, AM2 e AM3, com $i = 50\text{mA}$ .....	66
<b>FIGURA 4.12:</b>	Derivada da resistividade $dp/Dt$ para as amostras AM1, AM2 e AM3 em função da temperatura para $i = 50\text{mA}$ .....	67
<b>FIGURA 4.13:</b>	Extrapolação do comportamento linear da resistividade em alta temperatura para amostra de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	70
<b>FIGURA 4.14:</b>	a) transição resistiva normal-supercondutora em função da temperatura. b) Derivada da resistividade em função da temperatura. c) Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de $\chi_\sigma^{-1}$ em função da temperatura para a amostra AM1, para uma densidade de corrente de $60\text{mA}/\text{cm}^2$ . A extrapolação da reta nos fornece os expoentes e também os valores de $T_{C0}$ e $T_C$ .....	72

- FIGURA 4.15:** a) transição resistiva normal-supercondutora em função da temperatura. b) Derivada da resistividade em função da temperatura. c) Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra AM2. A densidade de corrente aplicada foi de 60mA/cm<sup>2</sup>. A extrapolação da reta nos fornece os expoentes e também os valores de T<sub>C0</sub> e T<sub>C</sub>..... 74
- FIGURA 4.16:** a) transição resistiva normal-supercondutora em função da temperatura. b) Derivada da resistividade em função da temperatura. c) Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra AM3. A densidade de corrente aplicada foi de 60mA/cm<sup>2</sup>. A extrapolação da reta nos fornece os expoentes..... 76
- FIGURA 4.17:** Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra Er<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> ..... 78
- FIGURA 4.18:** Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra Y<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> ..... 79
- FIGURA 4.19:** Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra Ho<sub>0,90</sub>Ce<sub>0,10</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> ..... 80

## Lista de Tabelas

<b>TABELA 1.1:</b>	Novos compostos de YBCO.....	21
<b>TABELA 1.2:</b>	Comprimento de penetração $\lambda$ , comprimento de coerência $\xi$ e temperatura crítica $T_c$ de sistemas supercondutores.....	30
<b>TABELA 2.1:</b>	Valores dos raios iônicos de cada terra-rara, a Temperatura de Néel e a Transição Supercondutora nos diferentes sistemas REBCO.....	32
<b>TABELA 2.2:</b>	Propriedades das terras-raras: número atômico, número de elétrons na camada 4f e momento magnético.....	32
<b>TABELA 3.1:</b>	Cálculo estequiométrico para a obtenção de 2 gramas do composto $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , onde $x = 0,025$ .....	49
<b>TABELA 4.1:</b>	Parâmetros da cela unitária a,b, c e seus respectivos volumes para $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com $x = 0,00, 0,025$ e $0,050$ .....	58
<b>TABELA 4.2:</b>	Valores determinados para L (caminho elétrico), A (área de secção transversal), R (resistência à temperatura ambiente) e $\rho$ (resistividade à temperatura ambiente).....	62
<b>TABELA 4.3:</b>	Valores de corrente e densidades de corrente para as amostras AM1, AM2 e AM3.....	64
<b>TABELA 4.4:</b>	Temperaturas $T_c$ , $T_{co}$ e $(T_c - T_{co})$ para as amostras AM1, AM2 e AM3.....	68
<b>TABELA 4.5:</b>	Expoentes identificados nos regimes de flutuações Gaussianas, genuinamente críticas e nos regimes de aproximação ao estado de resistência nula para as amostras AM1, AM2 e AM3.....	77

# Lista de Símbolos e abreviações

## *Símbolos*

Gd123 ou GdBCO	Sistema supercondutor $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
Y123 ou YBCO	Sistema supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
RE123 ou REBCO	Sistema supercondutor $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
HTSC	Supercondutores de alta temperatura crítica
$T_c$	Temperatura crítica
$T_{co}$	Temperatura crítica quando a resistividade nula é atingida.
$T_N$	Temperatura de Néel
$H_c$	Campo magnético crítico
$J_c$	Densidade de corrente crítica
$C_p$	Calor específico a pressão constante

## *Símbolos Gregos*

$\xi$	Comprimento de coerência
$\delta$	Intervalo de variação de oxigênio
$\lambda_L$	Comprimento de penetração de London
$\mu_B$	Momento magnético
$\sigma$	Condutividade elétrica
$\rho$	Resistividade elétrica
$\rho_0$	Resistividade residual
$d\rho$	Derivada da resistividade

# Sumário

<b>Introdução.....</b>	<b>15</b>
------------------------	-----------

## **Capítulo 1 – Supercondutores de alta temperatura crítica**

1.1 – Introdução à supercondutividade.....	17
1.2 – Propriedades do Estado Supercondutor.....	24
1.2.1 – Parâmetros do Estado Supercondutor.....	24
1.2.2 – Resistividade Nula e Efeito Meissner.....	25
1.2.3 – Os Pares de Cooper.....	25
1.2.4 – Calor Específico Eletrônico.....	25
1.3 – Supercondutores do tipo I e do tipo II.....	26
1.4 – Comprimentos Característicos.....	28
1.4.1 – Comprimento de penetração $\lambda_L$ e comprimento de coerência $\xi$ .....	28

## **Capítulo 2 - Sistema Supercondutor REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>**

2.1 – Introdução.....	31
2.2 – Temperatura Crítica e os Portadores de Carga.....	35
2.3 – Transição Resistiva.....	36
2.4 – Sistema Supercondutor GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub> .....	37
2.5 - Flutuações Termodinâmicas na Condutividade Elétrica.....	39
2.5.1 - Teoria de Ginzburg Landau.....	41
2.5.2 - Flutuações na condutividade acima de T <sub>C</sub> .....	42
2.5.2.1 - Flutuações Gaussianas .....	42
2.5.2.2 - Flutuações Críticas.....	44
2.5.3 – Flutuações na condutividade abaixo de T <sub>C</sub> .....	45



## **Capítulo 3 - Técnicas Experimentais: Processamento e Caracterização**

3.1 – Introdução.....	47
3.2 – Preparação das amostras policristalinas de $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	49
3.3 – Caracterização das amostras.....	52
3.3.1 – Difração de Raios - X .....	52
3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	52
3.3.3 – Medidas de Resistividade Elétrica.....	52

## **Capítulo 4 – Resultados e Discussão**

4.1 – Introdução.....	56
4.2 – Caracterização estrutural .....	56
4.2.1 – Difração de raios X.....	56
4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	58
4.3 – Medidas de Resistividade Elétrica e análise das flutuações na condutividade elétrica.....	62
4.3.1 – Transição normal-supercondutora.....	62
4.3.2 - Análise das Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica.....	69
4.3.3 – Flutuações Críticas e Gaussianas.....	72

<b>Conclusões.....</b>	<b>81</b>
------------------------	-----------

<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>83</b>
----------------------------------------------	-----------

<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>84</b>
----------------------------------------	-----------

## Introdução

Os sistemas  $(RE)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  têm sido amplamente investigados principalmente devido ao seu potencial para aplicações tecnológicas, ao interesse na compreensão dos fenômenos físicos observados e em especial, neste trabalho, o estudo das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica.

O caráter granular é marcante nestes sistemas, em especial nas amostras policristalinas, as quais apresentam propriedades físicas fortemente dominadas por efeitos de granularidade. Estes efeitos podem ser evidenciados, por exemplo, na transição normal supercondutora. A transição normal supercondutora nestes sistemas, em geral, ocorre em duas etapas, primeiramente o estado supercondutor se estabiliza dentro dos grãos, para em seguida se estabelecer em toda a amostra. Durante este processo são observados efeitos provocados pelas flutuações na condutividade elétrica. Outras características destes sistemas, a alta temperatura de transição ( $T_c$ ), o pequeno comprimento de coerência e a sua estrutura complexa favorecem a ocorrência das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica em um amplo intervalo de temperaturas o que viabiliza o seu estudo experimental. Nas regiões acima de  $T_c$  são observadas as flutuações gaussianas, na região bem mais próxima de  $T_c$  surgem as flutuações genuinamente críticas, as quais são fortemente correlacionadas. Na região  $T_{co} < T < T_c$  são observados efeitos provocados pela granularidade desses sistemas.

Estes sistemas são derivados do sistema  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [1], onde o Y pode ser substituído por um ou mais elementos da família das terras raras. A maioria deles pode ocupar o sítio do Y sem provocar mudanças significativas nas propriedades estruturais e supercondutoras. No entanto, os elementos Tb, Pm, Pr e Ce são exceções, pois não contribuem para a formação da fase supercondutora no sistema  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [2]. Os elementos terras raras (Nd, Gd, Sm, Dy, Er e o Ho) são considerados íons magnéticos e quando substituídos no lugar do Y, apresentam ordenamento antiferromagnético e uma temperatura crítica superior a 90 K. Este comportamento não era esperado, pois era previsto que a presença de um íon magnético provocasse a supressão do estado supercondutor [3].

Neste trabalho foi estudado o sistema  $(Gd_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com o objetivo de investigar os efeitos provocados pela substituição parcial do átomo de Gd pelo átomo de Ce no composto  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Foram analisados os efeitos provocados pela adição do Ce na estrutura cristalina, na transição normal supercondutora e nas flutuações termodinâmicas na

condutividade elétrica. De acordo com Mofakham et al [4], a substituição parcial do Ce no lugar do Gd pode levar a supressão da supercondutividade, devido a formação de fases espúrias, que se formam com o aumento da concentração de Ce. Segundo outros estudos [5, 6, 7], realizados com os compostos  $(Y_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $(Er_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , e  $(Ho_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  a substituição parcial do Ce no lugar do RE, provoca um decréscimo no  $T_c$  e  $T_{co}$ , além disso, para certas concentrações de Ce tem-se um desdobramento na transição de pareamento, que se deve a uma separação de fase induzida pelo Ce.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos, conforme descrito a seguir:

No capítulo 1 é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os diferentes compostos supercondutores, desde a sua descoberta até os compostos estudados recentemente, e as principais propriedades do estado supercondutor.

No capítulo 2 são abordados os aspectos gerais relevantes aos sistemas supercondutores  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com ênfase ao sistema  $(Gd_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , que é o objeto deste trabalho.

No capítulo 3 são descritas as técnicas experimentais utilizadas no processamento e caracterização estrutural das amostras policristalinas bem como, os procedimentos e equipamentos utilizados nas medidas de resistividade elétrica.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões sobre a caracterização estrutural, a transição resistiva e as flutuações térmicas.

# Capítulo 1

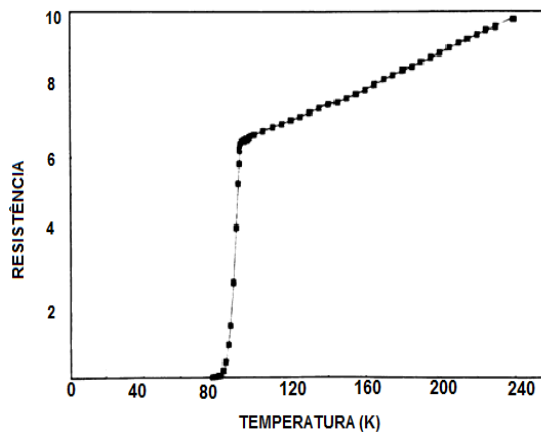
## Sistemas Supercondutores de Alta Temperatura Crítica

### 1.1 - Introdução à supercondutividade

Após sua descoberta, em 1911, a supercondutividade foi investigada em muitos materiais, principalmente nos metais, por serem bons condutores de eletricidade. Foi verificado que grande parte dos metais e também ligas metálicas apresentam a propriedade da supercondutividade [8]. Entretanto, a supercondutividade não se restringe somente aos sistemas metálicos convencionais, sendo também encontrada em supercondutores puramente orgânicos e nos compostos óxidos metálicos que apresentam altas temperaturas críticas [9].

O primeiro composto supercondutor de alta temperatura crítica foi descoberto em 1986, por Bednorz e Muller [10], o La-Ba-Cu-O, o qual apresentou o fenômeno da supercondutividade a uma temperatura de aproximadamente 30 K. Em 1987, Wu e colaboradores [1], substituíram lantânio por ítrio, resultando no composto Y-Ba-Cu-O (YBCO) com um  $T_c$  da ordem de 92 K, conforme mostrado na figura 1.1.

FIGURA 1.1: Transição resistiva para o  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  observada por Wu e Colaboradores.



Fonte: CHU, C.W. et al. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*. V.58, 908, 1987.

A descoberta dos supercondutores cerâmicos de altas temperaturas revolucionou o estudo da supercondutividade [8], pois muitos deles apresentam o estado supercondutor acima de 77 K, o que permite utilizar o nitrogênio líquido como líquido refrigerante em substituição ao hélio líquido, elemento caro e pouco abundante [11].

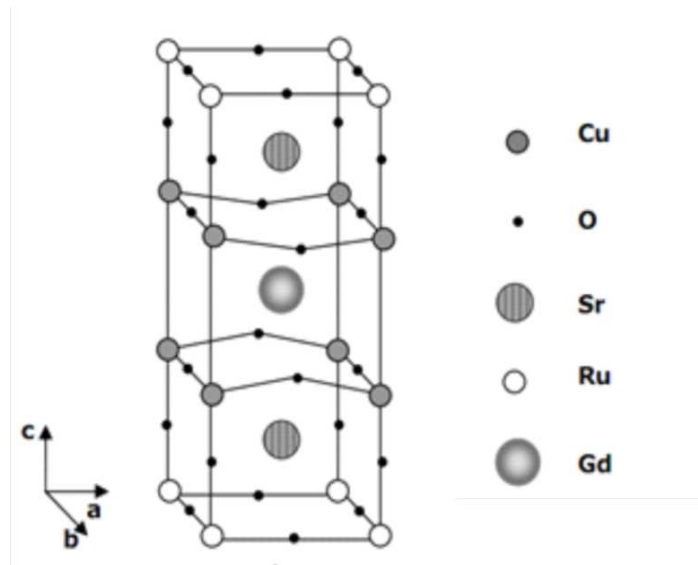
Motivados por esta descoberta, pesquisadores intensificaram seus trabalhos objetivando alcançarem temperaturas críticas maiores, o que possibilitou a descoberta dos compostos Bi-Sr-Ca-Cu-O ( $T_c \approx 110$  K), Tl-Ba-Ca-Cu-O ( $T_c \approx 125$  K), Hg-Ba-Ca-Cu-O ( $T_c \approx 133$  K) e Hg-Tl-Ba-Ca-Cu-O ( $T_c \approx 138$  K). Em 1994, foi observado que o composto Hg-Ba-Ca-Cu-O, sob pressão de 30 GPa, apresenta uma temperatura de transição de até 164 K [12].

É fato conhecido que o magnetismo e a supercondutividade são efeitos excludentes. Entretanto, em 1971, Roger Chevrel e colaboradores [13] divulgaram a existência de sistemas ternários do tipo  $XyMo_6S_8$ , que apresentam a coexistência da supercondutividade e ordenamento antiferromagnético. Após este fato, foi observado que os compostos denominados boretos de ródio e terras-raras, carbetos de níquel, boro e terras-raras e os compostos baseados em  $UGe_2$ , também apresentam a coexistência da supercondutividade e magnetismo [14].

Em 1997, I. Felner e colaboradores [15] confirmaram a ocorrência da transição magnética nos ruteno-cupratos, fato este que veio a intensificar as pesquisas sobre a coexistência da supercondutividade e magnetismo nestes compostos. Alguns compostos, denominados de ruteno-cupratos, foram e continuam sendo amplamente estudados. Entre eles podem ser citados os compostos  $RuSr_2(Gd, Eu, Sm)Cu_2O_8$ , denominado de (Ru-1212) e  $RuSr_2(Gd, Eu, Ce)_2Cu_2O_{10}$ , denominado de (Ru-1222) [14].

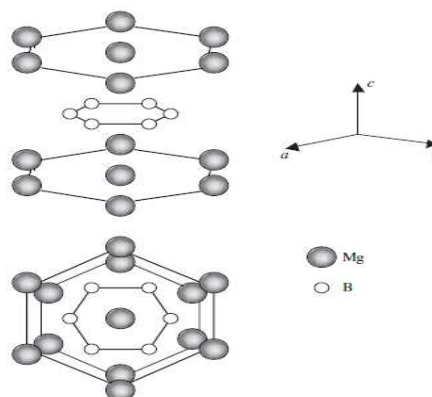
Essa nova classe de supercondutores, não convencionais, possui em nível atômico, camadas ferromagnéticas e supercondutoras alternadas, ou seja, a coexistência da supercondutividade e magnetismo [14, 16]. A supercondutividade nesse tipo de material é provocada pelos planos de  $Cu-O_2$  e as propriedades magnéticas estão relacionadas aos planos  $Ru-O_2$  [14]. A transição magnética, por exemplo, do composto (Ru-1212), com ordenamento predominantemente antiferromagnético e fracamente ferromagnético ocorre aproximadamente a 133 K, nos planos de  $Ru-O_2$  e o estado supercondutor se estabiliza em aproximadamente 40 K [17, 18, 19].

A estrutura cristalina do composto  $RuSr_2GdCu_2O_8$ , representada na figura 1.2, é tetragonal com parâmetros ( $a = b < c$ ).

FIGURA 1.2 : Estrutura cristalina do composto  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ .

Fonte: Adaptada de PIMENTEL JR, J. L. Efeito Hall Extraordinário no Supercondutor Magnético  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  – Dissertação de Mestrado, IF/UFRGS, 2007.

Em 2001, Jun Akimitsu e colaboradores [20] descobriram o composto supercondutor diboreto de magnésio ( $\text{MgB}_2$ ). Este composto é um supercondutor intermetálico com um  $T_c$  em torno de 39 K. Apresentam altos valores de campos críticos, alta densidade de corrente crítica, baixa anisotropia e uma estrutura hexagonal simples com propriedades estruturais e químicas bem mais simples que os cupratos supercondutores. Na figura 1.3 está representada a estrutura cristalina do  $\text{MgB}_2$ .

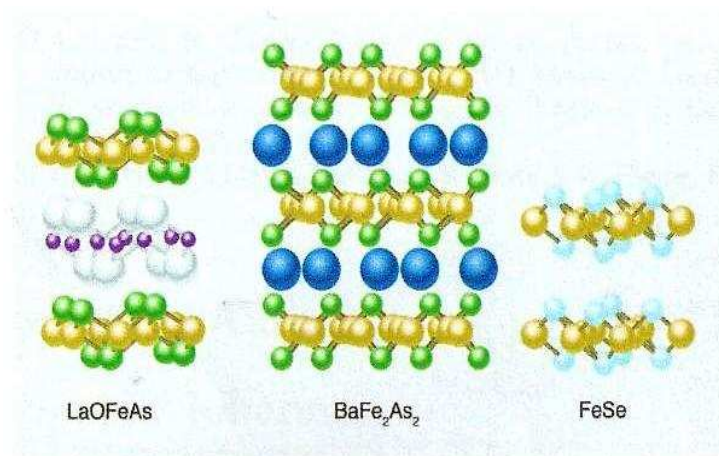
FIGURA 1.3: Estrutura cristalina do composto  $\text{MgB}_2$ .

Fonte: PARINOV, I. A. Microstructure and Properties of High – Temperature Superconductores, Springer, New York, 588p. 2007.

A grande expectativa em relação ao  $\text{MgB}_2$  é o seu potencial econômico e tecnológico, pois, assim como o Nióbio, o  $\text{MgB}_2$  pode ser utilizado no desenvolvimento de magnetos supercondutores e dispositivos para microeletrônica. Considerando a abundância do magnésio e do boro na natureza e o fato do  $\text{MgB}_2$  apresentar um alto  $T_c$ , o que dispensa o uso do hélio líquido como fluido refrigerante. Juntas, estas duas características reduzem muito o custo de produção e utilização destes dispositivos [21].

Em 2008 surgiu uma nova classe de materiais supercondutores baseados em Fe [22]. Dentro desta nova classe, o composto  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x\text{O}$  foi o primeiro a ser descoberto [23]. Este composto apresenta uma estrutura tetragonal e um  $T_c \approx 26$  K e sob pressão pode atingir 43 K. Com base neste composto, a supercondutividade também foi observada nos sistemas  $\text{LnFeAsO}$  (Ln = terras raras),  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  (A = Ba, Sr, Ca, Eu),  $\text{LiFeAs}$ ,  $\text{Fe}_2\text{As}$  e  $\text{FeSe}$ . O sistema Fe-Se apresenta uma temperatura crítica de aproximadamente 8 K, podendo atingir 27 K sob alta pressão [22]. Este composto apresenta características eletrônicas, magnéticas e estruturais semelhantes ao composto Fe-As [23] e por meio de medidas de magnetização foi observada a coexistência da supercondutividade e ferromagnetismo [24]. A figura 1.4, é representativa da estrutura cristalina dos compostos supercondutores  $\text{LaOFeAs}$ ,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  e  $\text{FeSe}$ .

FIGURA 1.4 - Estrutura cristalina dos compostos baseados em Fe.



Fonte: JOHANNES, M. The iron age of superconductivity, American Physical Society, 1,28, 2008.

Notas: Fe (amarelo), As (verde), La (branco), O (violeta), Ba (azul escuro), Se (azul claro).

Recentemente, compostos da família do YBCO com diferentes estequiometrias foram obtidos por reação de estado sólido. Estes compostos apresentam uma  $T_c$  que varia

entre 92 e 94 K [25]. Na tabela 1.1 são apresentados estes compostos e seus respectivos valores de temperatura crítica.

TABELA1.1: Novos compostos de YBCO.

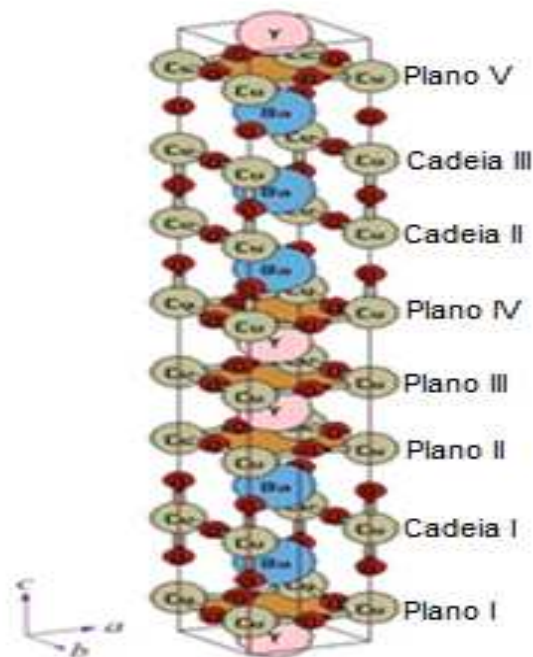
Composto	$T_c$ (K)
Y 1-2-3	92
Y 3-5-8	94
Y 5-8-13	93
Y 7-11-18	93
Y 1-5-6	93
Y 3-8-11	94
Y 13-20-33	92

Fonte: UDOMSAMUTHIRUN, P. et al. The New Superconductors of YBaCuO Materials, Original Paper, p. 1377- 1380, 2010.

Notas: Os números indicam Y, Ba e Cu respectivamente.

Entre estes compostos podemos destacar o composto Y 3-5-8 que possui uma estrutura similar ao composto Y 1-2-3, contendo 5 planos de  $\text{CuO}_2$  e 3 cadeias de  $\text{CuO}$  na cela unitária [26], podendo apresentar um  $T_c$  de até 102 K [27]. Na figura 1.5 é apresentada a estrutura cristalina do Y 3-5-8.

FIGURA 1.5: Estrutura cristalina do composto  $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$  (Y 3-5-8).



Fonte: TAVANA, A.; AKHAVAN, M. How  $T_c$  can GO above 100K in the YBCO family, The European Physical Journal B, p.1-5, 2009.

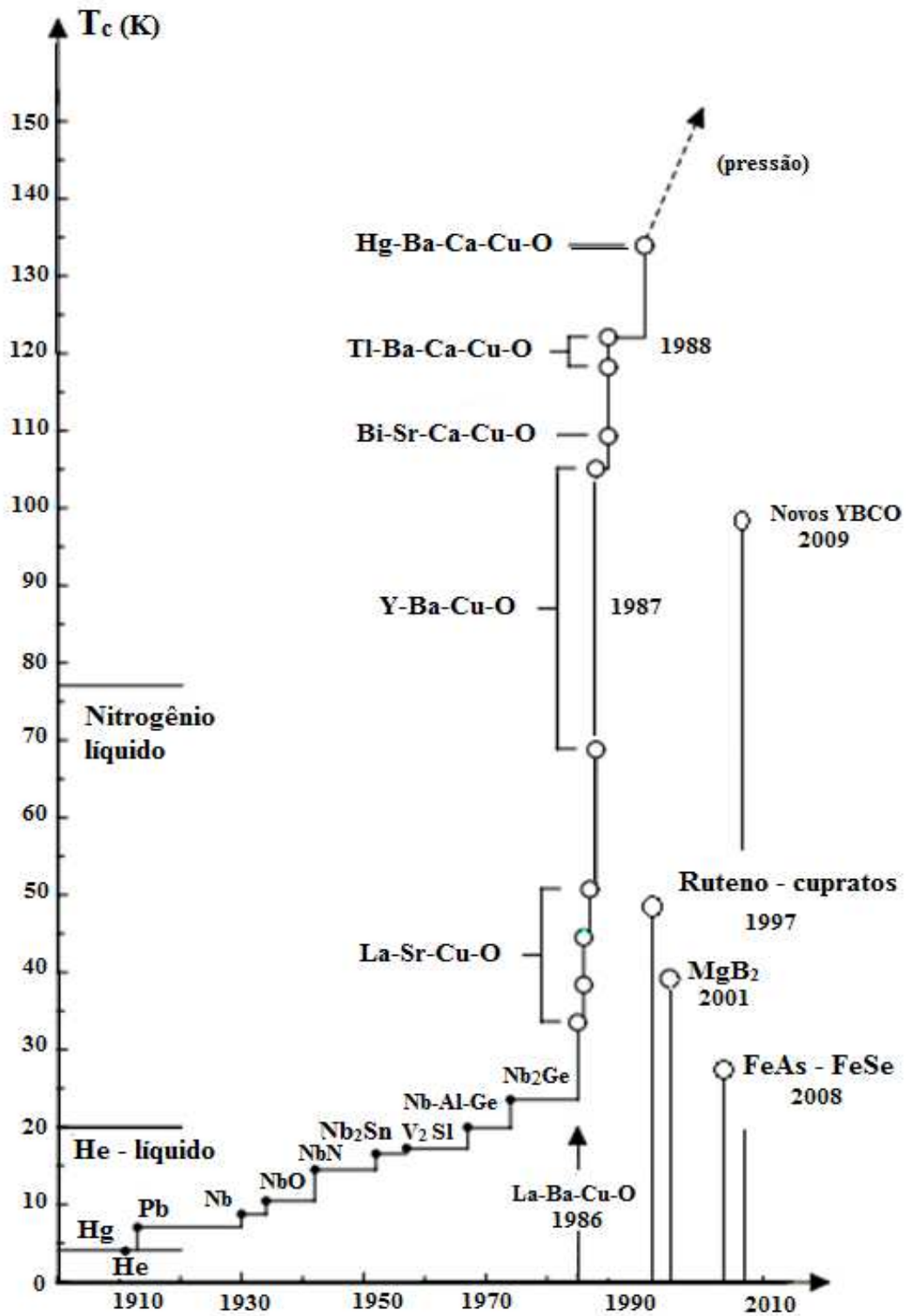


Atualmente, as diferentes linhas de pesquisas relacionadas aos sistemas supercondutores que apresentam altas temperaturas críticas têm como foco principal a compreensão dos mecanismos responsáveis pela supercondutividade nesses sistemas. Isto porque a teoria BCS não explica satisfatoriamente a supercondutividade em altas temperaturas [20].

Conforme descrito acima, atualmente são estudados diferentes sistemas supercondutores de alta temperatura crítica, fato este que vem colaborar para uma compreensão cada vez melhor da supercondutividade nos HTSC.

Na figura 1.6, [28] é possível observar a evolução cronológica dos materiais supercondutores e suas respectivas temperaturas críticas. De acordo com a figura, até 1986, a supercondutividade foi observada somente em elementos metálicos e em ligas metálicas, os quais apresentam baixas temperaturas críticas, sendo a máxima em torno de 23 K para o  $Nb_2Ge$ . A partir de 1986, surgem os compostos óxidos de altas temperaturas críticas, denominados de cupratos supercondutores que, com exceção do composto La-Ba-Cu-O, apresentam temperaturas críticas acima da temperatura do nitrogênio líquido. Além destes, atualmente, são estudados; os composto intermetálicos  $MgB_2$ , que apresenta um  $T_c$  de 39 K, sendo a maior temperatura crítica de uma liga metálica até então encontrada e os compostos baseados em ferro, descobertos em 2008, que além da supercondutividade, alguns também apresentam ordenamento ferromagnético.

FIGURA 1.6: Evolução histórica da temperatura crítica dos supercondutores desde a sua descoberta em 1911.



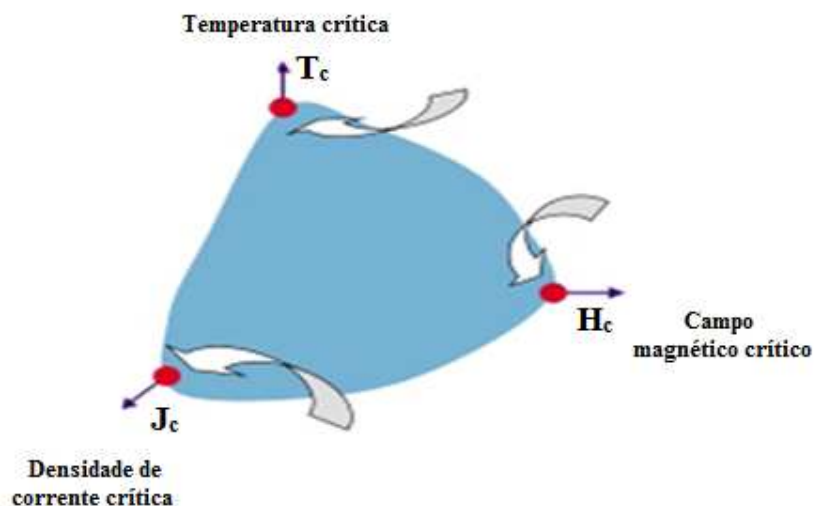
Fonte: Adaptado de SACHDEV, S. Quantum Phase Transitions, Department of Physics, New Haven, USA, P.44, October 4, 2004.

## 1.2 – Propriedades do Estado Supercondutor

### 1.2.1 – Parâmetros do Estado Supercondutor

Os materiais supercondutores, à pressão constante, dependem de três parâmetros que definem uma superfície tridimensional no interior da qual o material se encontra no estado supercondutor, e fora dela no estado normal [12]. A figura 1.7, [29] representa essa superfície tridimensional, na qual o estado supercondutor está limitado basicamente pelo valor da temperatura crítica  $T_c$ , pelo campo crítico  $H_c$  e pela densidade de corrente crítica  $J_c$ .

FIGURA 1.7: Superfície tridimensional que limita o estado supercondutor.



Fonte: ARAUJO-MORREIRA et.al. O fascinante mundo dos materiais supercondutores, Univerciência, p. 39 48, dez/2002.

Qualquer valor de corrente ou campo aplicado em uma amostra, que excede o valor crítico pode destruir o estado supercondutor, ou seja, de acordo com a regra de Silsbee, nenhum material supercondutor pode suportar uma corrente maior do que aquela que produz um campo magnético crítico em alguma região da amostra [14, 30].

O campo crítico necessário para destruir a supercondutividade, apresenta dependência com a temperatura segundo a relação;

$$H_C = H_0(1 - (T/T_C)^2) \quad (1.1)$$

### 1.2.2 – Resistividade Nula e Efeito Meissner

Uma das principais propriedades características do estado supercondutor é a resistividade nula, ou seja, quando o material é resfriado, a resistividade diminui continuamente e cai abruptamente a zero quando atinge a temperatura crítica [8, 30]. Outra propriedade, não menos importante que a já citada é o efeito Meissner, onde uma amostra supercondutora, quando submetida a um campo magnético se transforma em um diamagneto perfeito, expulsando o campo magnético do seu interior. Isto ocorre devido ao surgimento de correntes de blindagem na superfície da amostra, que dão origem a um campo magnético dentro do material, exatamente igual e oposto ao campo aplicado [8, 14, 30, 31]. Assim, pode-se observar a levitação magnética de um ímã sobre um supercondutor.

### 1.2.3 – Os Pares de Cooper

De acordo com a teoria BCS, o estado supercondutor se estabelece devido à formação de pares de elétrons (pares de Cooper) próximos da superfície de Fermi. Ao se movimentar na rede, um elétron provoca uma distorção na mesma atraindo íons positivos nas suas proximidades. Essa distorção pode ser entendida como uma vibração na rede cristalina, a qual é denominada de fônons. Essa vibração se propaga até encontrar um segundo elétron, o qual é atraído pelo excesso de carga positiva na região, formando um par de Cooper. Portanto, os pares de Cooper são formados a partir de uma interação mediada pela rede cristalina, a interação elétron-fônon.

Os pares de Cooper são quase-bósons, pois, se condensam de modo muito semelhante ao condensado de Bose-Einstein, possuem spin total nulo e todos podem ocupar um mesmo estado quântico, não obedecendo assim o princípio de exclusão de Pauli [8, 9]. Esses pares não podem ser tratados como partículas independentes, pois, são fortemente correlacionados com os demais pares e com a rede.

### 1.2.4 – Calor Específico Eletrônico

Em amostras supercondutoras, a curva do calor específico apresenta inicialmente um comportamento linear. No entanto ao atingir  $T_c$ , exhibe um comportamento anômalo que evidencia uma transição de fase de segunda ordem [8, 30]. Em  $T_c$  ocorre uma descontinuidade

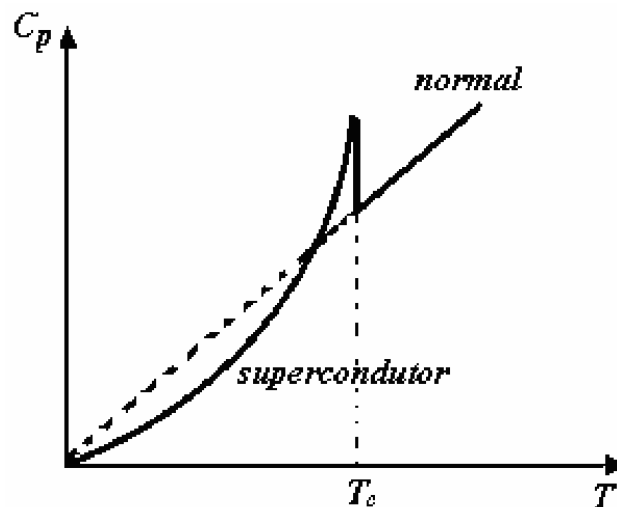
no calor específico medido à pressão constante ( $C_p$ ) e abaixo de  $T_c$ , é observado uma dependência exponencial com a temperatura segundo a relação;

$$C \sim \exp(-\Delta/k_B T) \quad (1.2)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $\Delta$  está relacionado ao gape de energia que se anula em  $T_c$ . O comportamento abaixo de  $T_c$  é provocado pelas excitações dos elétrons através do gape de energia que separa o estado fundamental dos estados excitados. A existência deste gape é prevista pela teoria BCS e está relacionado a superfície de Fermi [9].

A figura 1.8 é representativa do comportamento de calor específico de um metal no estado normal e no estado supercondutor  $C_p$ .

FIGURA 1.8: Calor específico em função da temperatura para um metal no estado normal (linha tracejada) e no estado supercondutor (linha cheia).



Fonte: PUREUR, P. Supercondutividade e Materiais Supercondutores, Parte I: Supercondutividade, IF/UFRGS, Porto Alegre, 2004.

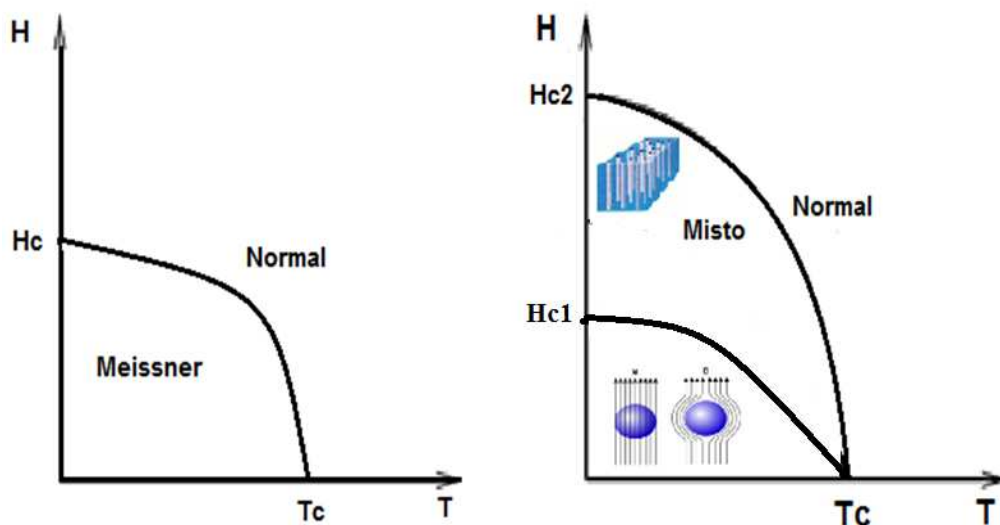
### 1.3 – Supercondutores do tipo I e do tipo II

Os materiais supercondutores apresentam comportamentos diferentes quando são sujeitos à aplicação de campos magnéticos, por isso, são classificados em supercondutores do tipo I e do tipo II. Os supercondutores do tipo I abrangem a maior parte dos supercondutores

metálicos (elementos puros e ligas) e apresentam somente o estado Meissner e o estado normal. Se os mesmos forem submetidos a um campo magnético fraco, observa-se o estado Meissner, onde não pode haver penetração de fluxo magnético, mas, se o campo aplicado for superior ao campo crítico  $H_c$ , o material transiciona para o estado normal [8, 21].

Os supercondutores do tipo II, abrangem todos os compostos cerâmicos, algumas ligas metálicas, vários compostos intermetálicos e os elementos puros Nb e V [8, 9]. Esse tipo de material apresenta dois valores de campos magnéticos críticos. O campo inferior a  $H_{c1}$ , limita a região onde a amostra apresenta o estado Meissner. Para um campo  $H > H_{c1}$  o material se encontra no estado misto, ou estado de vórtices, que se deve a penetração de linhas de fluxo magnético no interior da amostra, dando origem a regiões normais em meio a regiões supercondutoras. [8, 30, 32]. Na figura 1.9 estão representados os diagramas  $H \times T$  para os supercondutores do tipo I e do tipo II.

FIGURA 1.9: Diagrama de fases para o supercondutor do tipo I(esquerda) e do tipo II (direita).



Fonte: a autora

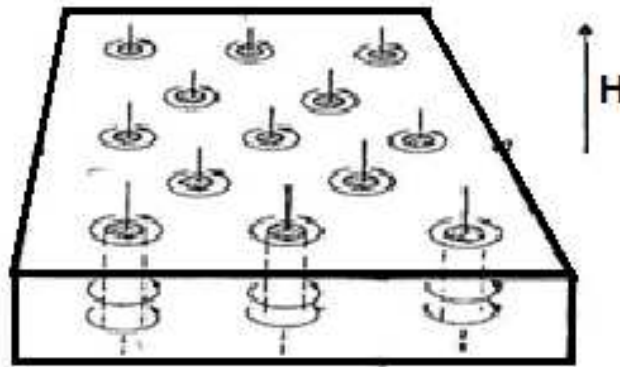
Quanto maior for o campo aplicado em uma amostra supercondutora, que se encontra no estado misto, maior será o número de vórtices no interior da mesma. Um vórtice é formado por cilindros ou caroços, blindados por supercorrentes que impedem que o campo se espalhe por toda a amostra supercondutora. As supercorrentes que blindam cada vórtice interagem

com o campo que passa por outro vórtice, provocando a repulsão entre os mesmos. Devido a essa interação, os caroços se organizam em um arranjo periódico triangular [30].

Se o campo aplicado exceder o  $H_{c2}$ , os vórtices se sobrepõem e o material transita para o estado normal [14]. No entanto, as impurezas ou inhomogeneidades nos sistemas supercondutores podem atuar como centros de aprisionamento de vórtices, o que mantém o material no estado supercondutor [33, 34].

A figura 1.10 representa o arranjo periódico triangular denominado de vórtices de Abrikosov.

FIGURA 1.10: O estado de vórtices de Abrikosov.



Fonte: ROSE-INNES, A.C.; RHODERICK, E.H. **Introduction to Superconductivity**, 2ª ed. Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1978.

As medidas magnéticas realizadas em materiais supercondutores permitem a determinação de comprimentos característicos do estado supercondutor, podem confirmar os valores de temperatura crítica e também a determinação dos valores de densidades de correntes críticas e campos críticos.

## 1.4 – Comprimentos Característicos

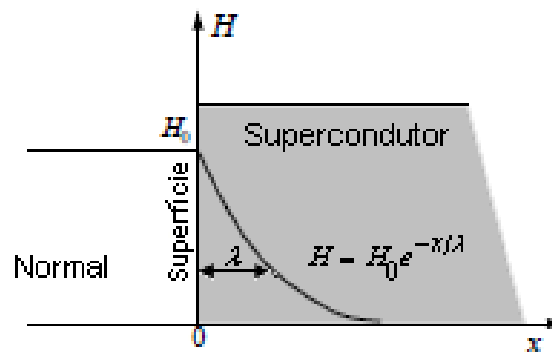
### 1.4.1- Comprimento de penetração $\lambda_L$ e comprimento de coerência $\xi$

Quando um material supercondutor é sujeito a um campo magnético, surgem as correntes superficiais que ocupam uma camada muito fina na superfície da amostra. Devido à

presença destas correntes, o campo induzido no interior do material não cai abruptamente à zero, mas, decai exponencialmente, penetrando apenas em uma fina camada que se denomina comprimento de penetração  $\lambda_L$ , a qual corresponde à região onde se encontram as correntes superficiais [35].

Na figura 1.11 pode-se observar que o campo magnético penetra apenas numa região muito fina na superfície do material supercondutor e decai exponencialmente a zero no seu interior.

FIGURA 1.11: Penetração de campo magnético no interior de um supercondutor.



Fonte: MOURACHKINE, A. Room – Temperature Superconductivity. Cambridge International Science Publishing, 2004. 327p.

O comprimento  $\lambda_L$  é denominado “profundidade de penetração de London”, é definido como;

$$\lambda_L = \left[ \frac{m^*}{\eta_s \mu_0 e^{*2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

em que  $m^*$  e  $e^{*2}$  são, respectivamente, a massa e a carga elétrica dos pares de elétrons,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo,  $\eta_s$  é a densidade de pares de Cooper. Este comprimento característico do estado supercondutor varia com a temperatura, o qual diverge para o infinito quando T tende a  $T_c$  [9].

O comprimento de coerência  $\xi$  pode ser definido como a distância de correlação de fase entre os elétrons de um par de Cooper [8, 9, 14], que corresponde à escala de variação espacial do parâmetro de ordem do estado supercondutor [30].



Os dois comprimentos citados acima são grandezas características de cada material supercondutor, onde os supercondutores do tipo I podem apresentar grandes comprimentos de coerência  $\xi$  e pequenos comprimentos de penetração  $\lambda$ , devido ao grande número de portadores de cargas. No entanto, os supercondutores do tipo II possuem baixa densidade de portadores de cargas, apresentando assim, baixos valores de comprimento de coerência  $\xi$  e grandes valores de comprimento de penetração  $\lambda$  [8, 30]. Na tabela 1.2 são apresentados os comprimentos de coerência  $\xi$  e de penetração  $\lambda$  para alguns supercondutores do tipo I e do tipo II.

**Tabela 1.2:** Comprimento de penetração  $\lambda$ , comprimento de coerência  $\xi$  e temperatura crítica  $T_c$  de sistemas supercondutores.

	$T_c/K$	$\lambda/\text{Å}$	$\xi/\text{Å}$
Al	1.1	500	16000
Nb	9.2	400	380
Nb <sub>3</sub> Sn	18	800	35
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>	38	2500	~ 15
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	92	4000	~ 10

Nota: CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials**. Continental Press, World Scientific, Singapore, 249p. 1992.

É possível diferenciar supercondutores do tipo I e do tipo II por meio do parâmetro de Ginzburg-Landau ( $\kappa$ ), onde o mesmo independe da temperatura, sendo dado pela razão  $\kappa = \lambda/\xi$ . Para supercondutores do tipo I tem-se  $\kappa < 0,7$  e para supercondutores do tipo II, tem-se  $\kappa > 0,7$  [8, 30].

## Capítulo 2

### Sistema Supercondutor $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

#### 2.1 – Introdução

Esse tipo de sistema tem origem no composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , onde se observou a possibilidade de substituir o Y por diferentes terras-raras, onde o RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ou Lu (com exceção do Ce, Tb, Pr e Pm) e obter diferentes compostos que apresentam propriedades supercondutoras muito semelhantes ao sistema YBCO. Entre as exceções, o Pm é excluído desse tipo de estudo porque é um elemento que possui um núcleo radioativo e estável [2, 4, 36]. O composto Pr123, apresenta uma simetria tetragonal e isolante [4]. O Ce e o Tb não formam a fase 123 porque possuem composição estável no estado tetravalente. Entretanto, é fato conhecido que um elemento trivalente contribui para a formação da fase 123 [4]. O estado de oxidação mais freqüente das terras-raras é +3, embora alguns possuam valência estável de + 2 ou + 4 [2].

De acordo com a literatura [4, 36, 37], quando os elementos Pr e Ce são substituídos parcialmente no lugar do Y, provocam um decréscimo em  $T_c$ , com o aumento da concentração, podendo levar a supressão do estado supercondutor.

Os lantanídeos (terras-raras) apresentam a chamada “contração lantanídica” que se deve a redução do raio atômico ou iônico com o aumento do número atômico [38]. Os diferentes raios iônicos das terras raras implicam em variações no parâmetro de rede e também no  $T_c$ , onde os mesmos apresentam um  $T_c$  que varia entre 87 e 95K [39], sendo a máxima de 95 K para o Nd123 que possui o maior raio iônico e a mínima de 87 K para o Yb123 que possui o menor raio iônico. Além disso, alguns deles como o Nd, Sm, Gd, Dy, Ho e Er ordenam-se antiferromagneticamente, em temperaturas bem baixas, conforme pode-se observar na tabela 2.1, por meio da temperatura de Néel. A temperatura de Néel define a temperatura de transição antiferromagnética.

**Tabela 2.1:** Valores dos raios iônicos de cada terra-rara, a Temperatura de Néel e a Transição Supercondutora nos diferentes sistemas REBCO.

Composto	R(Å)	T <sub>N</sub> (K)	T <sub>C</sub> (K)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	1,019	*	93,4
NdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	1,109	0,50	95,3
SmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	1,079	0,70	93,5
EuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	1,066	*	94,9
GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	1,053	2,24	93,8
DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	1,027	0,95	92,7
HoBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	1,015	0,17	92,9
ErBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	1,004	0,60	92,4
TmBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	0,994	*	92,5
YbBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	0,985	*	87,0
LuBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	0,997	*	89,5

Fonte: BOURDILLON, A.; BOURDILLON TAN, N. X. High Temperature Superconductors: Processing and Science, San Diego, Academic Press, 288p. 1994.

Os terras-raras apresentam um magnetismo localizado que tem origem na camada 4f, assim, os elementos que possuem a camada 4f vazia ou completamente cheia não são considerados íons magnéticos [2, 39], como no caso do La, Lu, Yb e o Y. Os outros terras-raras possuem a camada 4f parcialmente preenchida e conseqüentemente, possuem momento magnético, conforme apresentado na tabela 2.2.

**Tabela 2.2:** Propriedades das terras-raras: número atômico, número de elétrons na camada 4f e momento magnético.

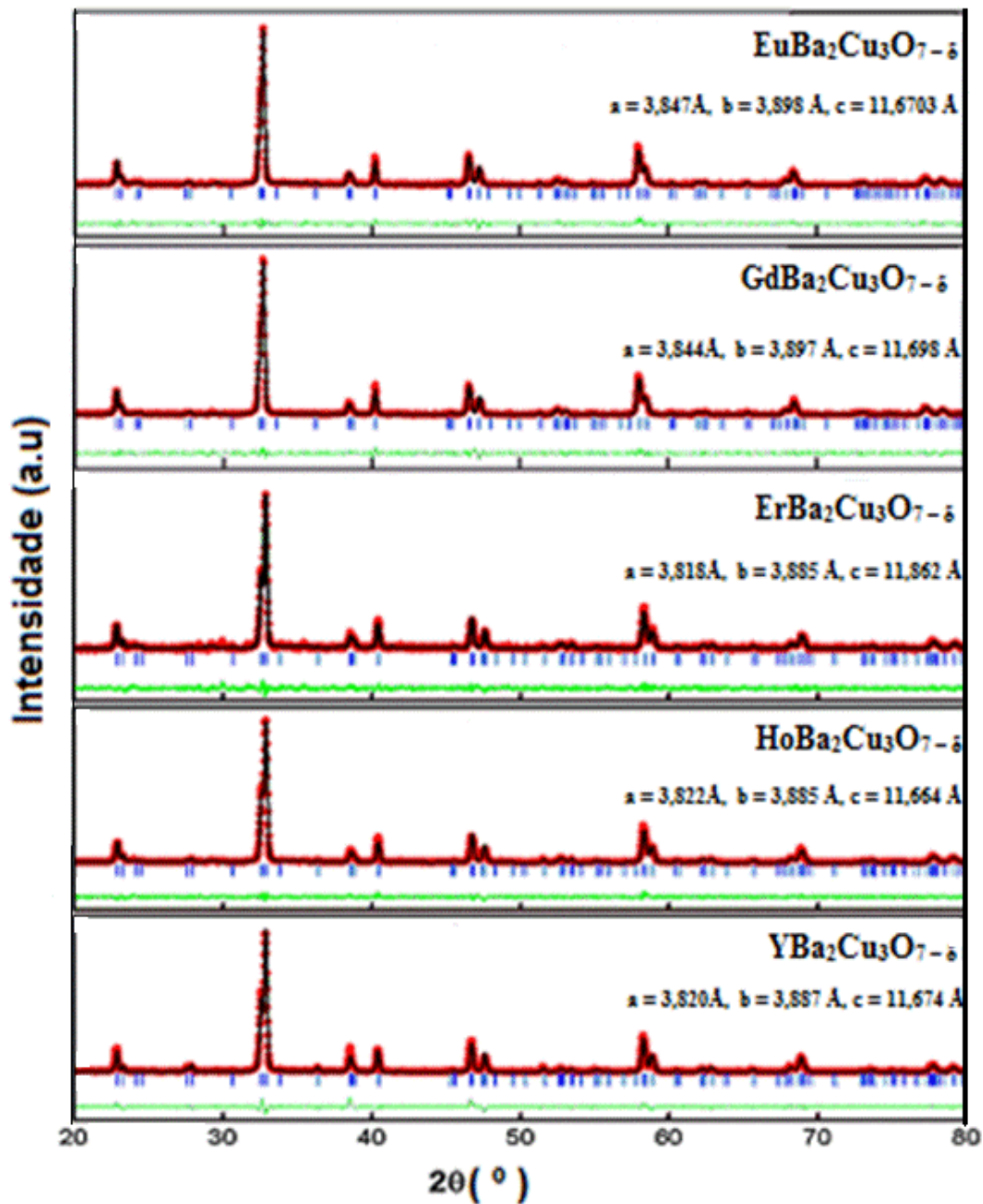
Elemento	Nº atômico	Nº de elétrons 4f	Momento Magnético μ <sub>B</sub>
Y	39	0	0
La	57	0	0
Ce	58	2	*
Pr	59	3	3,58
Nd	60	4	3,62
Sm	62	6	0,85
Eu	63	7	7,94
Gd	64	7	7,91
Dy	66	9	10,64
Ho	67	10	10,90
Er	68	11	9,58
Tm	69	12	7,56
Yb	70	13	0
Lu	71	14	0

Fonte: ROMANO, C.S. Estudo sistemático das propriedades estruturais e magnéticas de amostras policristalinas do sistema Pr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> - Tese de Doutorado, UFSCar/São Carlos, 2009.

Os sistemas REBCO suportam altos valores de campos críticos e possuem uma estrutura cristalina semelhante ao sistema YBCO onde, o átomo de terra-rara ocupa o lugar do

Y [39]. Na figura 2.1, [40] os difratogramas para os diferentes sistemas RE-123, são apresentados para comparação com o difratograma do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . É possível observar a coincidência dos principais picos destes sistemas com os principais picos do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , evidenciando a acentuada semelhança entre as suas estruturas cristalinas, que permanece ortorrômbica. A substituição das terras-raras no lugar do Y apenas provoca variações nos parâmetros de rede.

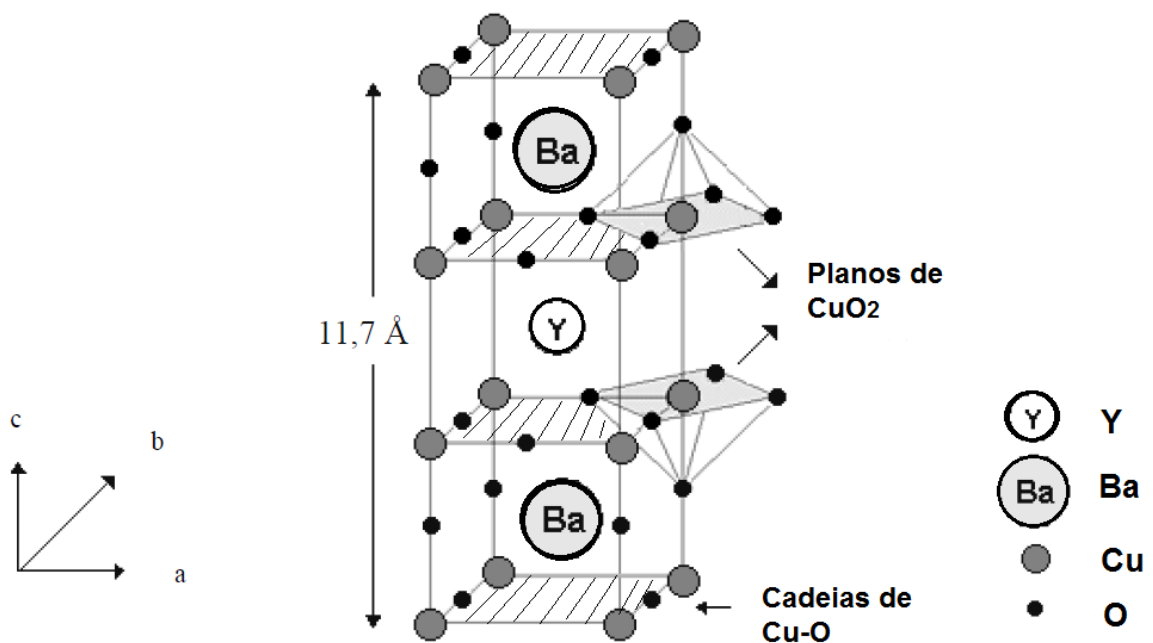
FIGURA 2.1: Difratogramas de raio X para sistemas  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , onde RE = Er, Ho, Y, Eu e Gd.



Fonte: LIYANAWADUGE, N. P. et. al. Inter- and Intra-granular Interactions of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , RE.: Eu, Gd, Ho and Er.: J. Supercond. Nov Magn, p. 1-6, Jan/2011.

A cela unitária do YBCO é formada por uma tripla perovskita que apresenta deficiência de oxigênio. A estrutura denominada de perovskita é do tipo  $ABX_3$  (onde A e B são elementos metálicos e X geralmente é oxigênio). O composto YBCO possui dois planos de cobre  $CuO_2$ , separados por átomos de Y, denominado plano de condução. Nas camadas denominadas reservatórios de carga, encontram-se cadeias de  $CuO$ , as quais tem a função de fornecer cargas positivas ou negativas para a camada de condução [8, 41]. No entanto, aparentemente, o Y têm a função de separar as camadas de  $CuO_2$ , pois, quando o mesmo é substituído por um terra-rara não são observadas mudanças significativas nas propriedades supercondutoras dos compostos. Na figura 2.2, [42] observa-se a estrutura ortorrômbica do sistema YBCO.

FIGURA 2.2: Estrutura ortorrômbica do  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .



Fonte: AZAMBUJA, P. Processamento e Caracterização de compósitos Supercondutores  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$ .2008, 86f. Dissertação de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, 2008.

Na figura 2.2, que representa a estrutura ortorrômbica do  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  é possível observar que o sistema apresenta a seguinte sequência de planos ao longo do eixo  $c$ :  $CuO_1$ - $BaO$ - $CuO_2$ - $Y$ - $CuO_2$ - $BaO$ - $CuO_1$ .

Os planos de  $CuO_2$ , localizados paralelamente ao plano definido pelos eixos  $a$  e  $b$  apresentam boa condutividade elétrica. Entretanto, esses planos são separados por camadas altamente resistivas, na direção  $c$ , dando origem a uma grande anisotropia planar ao longo dos

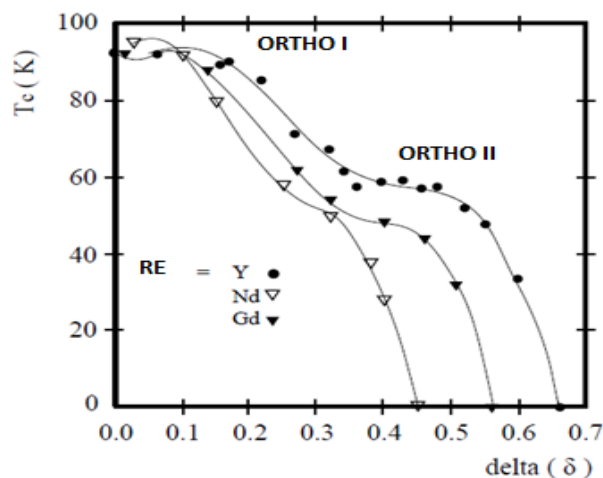
eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$  e  $c$  [42,43]. A anisotropia está relacionada à estrutura da cela unitária e pode ser observada em medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.

## 2.2 - Temperatura Crítica e os Portadores de Cargas

Pode-se estudar o comportamento do  $T_c$  no sistema  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  em função da quantidade de oxigênio na cela unitária, pois a temperatura de transição supercondutora depende da concentração de portadores nos planos de  $CuO_2$  e da carga armazenada pelos átomos de oxigênio nas cadeias de  $CuO$ . Assim, o  $T_c$  pode ser usado como um parâmetro para estimar a quantidade de oxigênio existente na amostra [8].

A quantidade de oxigênio nesse tipo de sistema pode determinar se a estrutura é tetragonal ou ortorrômbica [44]. Para  $\delta \approx 0$ , a estrutura é ortorrômbica e o  $T_c$  possui seu máximo valor, diminuindo à medida que  $\delta$  aumenta. Se  $\delta$  for maior que 0,5 pode ocorrer uma transição de fase ortorrômbica-tetragonal, ou seja, passa a ter uma estrutura tetragonal, a qual é isolante e antiferromagnética [8, 36, 43]. O valor do  $T_c$  em função de  $\delta$  varia de acordo com o método de preparação [45]. Amostras preparadas com a disposição de oxigênio entre  $O_7$  e  $O_6$  apresentam uma variedade de estruturas, com diferentes repetições ao longo do eixo  $a$ . Em algumas amostras pode-se observar duas fases supercondutoras, denominadas de ORTHO I e ORTHO II. A fase ORTHO I, corresponde a um  $T_c \approx 90$  K para uma oxigenação entre  $O_{6,8}$  e  $O_7$  e a fase ORTHO II, pode ser observada para  $O_{6,5}$  onde apresenta um  $T_c$  de 60 K [36, 37, 46]. A figura 2.3, [47] apresenta as duas fases supercondutoras para os sistemas REBCO.

FIGURA 2.3: Variação do  $T_c$  em função da oxigenação  $\delta$  para amostras REBCO.



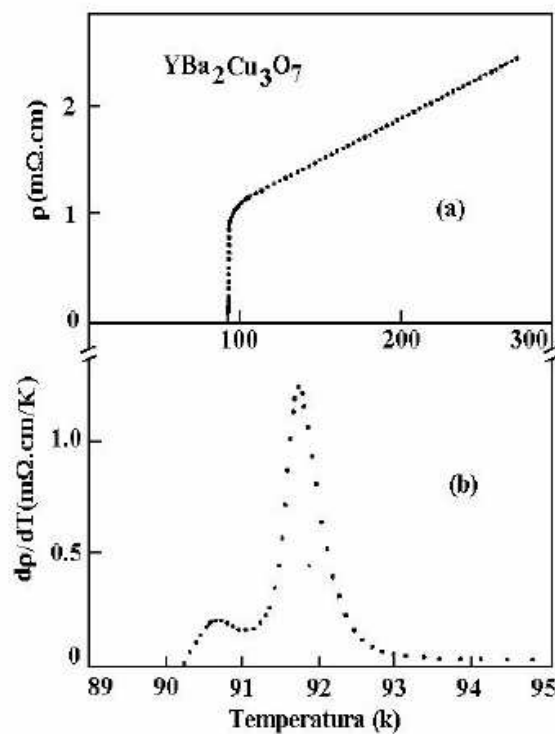
## 2.3 – Transição Resistiva

A complexa estrutura cristalina dos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica lhe confere um caráter fortemente anisotrópico e um alto grau de desordem. Estas características são devidas à presença de defeitos em escalas macroscópica, mesoscópica e microscópica, tais como; contornos de grãos, precipitados, poros e também a presença de impurezas na amostra [42].

Os supercondutores cerâmicos policristalinos são sistemas granulares onde os grãos estão orientados aleatoriamente e separados por ligações fracas do tipo junções Josephson, o que dá origem a um grande número de defeitos e imperfeições que afetam diretamente as propriedades supercondutoras [43].

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura possibilitam a verificação do caráter inhomogêneo da supercondutividade nos sistemas granulares, onde a transição normal-supercondutora ocorre em duas etapas [40, 43, 48], conforme se observa na figura 2.4.

FIGURA 2.4: (a) Medida de resistividade elétrica em função da temperatura do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  policristalino e (b) derivada em função da temperatura apresentando dois picos.



Na parte b, que representa a derivada  $d\rho/dT$  contra a temperatura, o pico mais alto representa a transição supercondutora dentro do grão supercondutor (intra - grão), sendo uma resposta intrínseca do material e o segundo pico representa o estabelecimento de um estado supercondutor em toda a amostra (inter-grão), proveniente da ativação térmica das junções fracas entre os grãos [40, 43], a qual depende fortemente das condições de processamento da amostra.

## 2.4 – Sistema Supercondutor $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Quando o Y é substituído pelo Gd no sistema  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  obtém-se o sistema supercondutor  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , o qual apresenta temperatura de transição e propriedades supercondutoras muito semelhantes aos outros sistemas supercondutores  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . A estrutura cristalina do sistema Gd-123, assim como o composto Y-123 é uma tripla perovskita que apresenta deficiência de oxigênio.

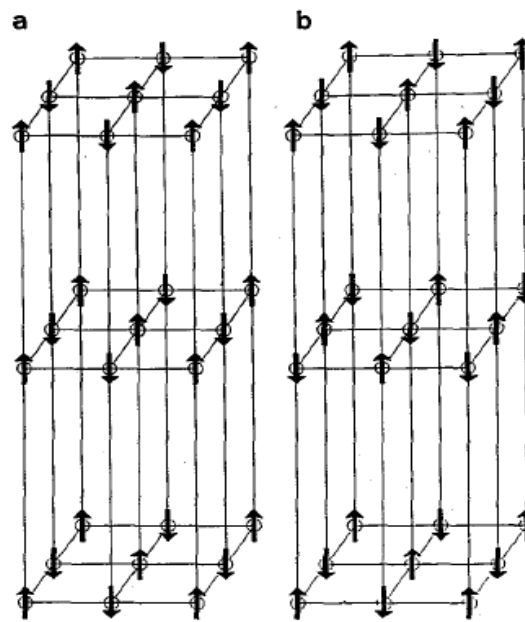
O  $Gd^{+3}$  é um íon terra-rara que possui um raio iônico de  $1,053\text{Å}$ , apresenta 7 elétrons na camada 4f, sendo considerado um íon magnético. Inicialmente, acreditava-se que a presença de um íon magnético 4f ( $R^{+3}$ ) em um composto supercondutor levasse a supressão da supercondutividade. Esse assunto despertou o interesse dos físicos L. Gor'kov e A. Abrikosov [49] em estudar os efeitos de impurezas magnéticas em materiais supercondutores, onde juntos criaram um modelo para explicar o fato de íons magnéticos destruírem a supercondutividade. Este modelo é conhecido como “magnetic pair breaking”, e se baseia no fato de que os íons magnéticos agem no sistema supercondutor quebrando os pares de Cooper, destruindo assim a supercondutividade. Entretanto, estudos [48] afirmam que de acordo com a estrutura cristalina do composto  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , os elétrons de condução se encontram bem afastados dos íons magnéticos e assim, não interferem no estado supercondutor.

O ordenamento magnético de alguns sistemas do tipo  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  tem origem na camada 4f e pode ser explicado pela interação dipolo-dipolo [50]. Essa interação é de longo alcance e surge devido ao fato de existir associado ao momento angular total do elétron um momento de dipolo magnético [51]. O acoplamento dos momentos magnéticos individuais pode dar origem a um ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético.



O composto Gd-123 pode apresentar a coexistência da supercondutividade e magnetismo, com ordenamento antiferromagnético em  $T_N = 2,3$  K [2, 52], valor somente inferior ao da transição antiferromagnética do sistema Pr-123, o qual corresponde a aproximadamente 19 K [39]. Segundo um estudo [53], realizado com o sistema Gd-123, o ordenamento magnético, assim como o  $T_c$ , são dependentes da oxigenação da amostra. De acordo com este estudo, o composto  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  e  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  apresentam comportamentos magnéticos distintos, além de uma grande diferença no  $T_c$ . O sistema  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  apresenta ordenamento antiferromagnético para o plano  $a - b$  e no eixo  $c$  e um  $T_c$  de 90 K, ao passo que, para o sistema  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  o ordenamento é antiferromagnético para o plano  $a - b$  e ferromagnético para o eixo  $c$ , apresentando uma grande redução no  $T_c$ , o qual corresponde a 40 K. Na figura 2.5, pode-se observar a estrutura magnética destes sistemas, onde a mesma apresenta o momento e direções dos átomos de Gadolínio (Gd).

FIGURA 2.5: Representação esquemática do ordenamento magnético de (a) sistema  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  ( $T_c = 40$  K) e (b) sistema  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $T_c = 90$  K).



Fonte: CHATTOPADHYAY, T. et.al. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Ordering in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Journal de Physique, France, v. 49, n. 12, dec/1988.

No sistema  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  é possível substituir parcialmente o íon Gd por um íon Ce. Entretanto, esta substituição provoca uma depressão em  $T_c$  e, com o aumento da concentração de Ce pode provocar a supressão da supercondutividade por meio do surgimento

de buracos nos planos  $\text{CuO}_2$ . O Ce, assim como o Tb, não formam a fase 123 e possuem composição estável no estado tetravalente. No entanto, o raio iônico de um elemento trivalente colabora para a formação da fase supercondutora [4].

De acordo com o trabalho de Mofakham et al [4] para concentrações de Ce acima de 0,1 pode ser observado, por meio de difração de raio X, o surgimento de fases impuras de  $\text{BaCeO}_3$  e  $\text{BaCuO}_2$ , fato que explica a supressão da supercondutividade enquanto que no sistema  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  não surge fases secundárias, mas também ocorre a supressão do estado supercondutor. Os compostos contendo Pr são muito estudados [39, 44, 55, 56], com o intuito de compreender os mecanismos responsáveis pela ausência do estado supercondutor, uma vez que quando substituído no lugar do Y no sistema YBCO, o Pr forma a fase 123, mas não apresenta o estado supercondutor.

Os efeitos provocados pela substituição parcial do íon Gd pelo íon Ce no sistema  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  são também observados em outros sistemas supercondutores, por exemplo o sistema  $\text{Ho}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Os resultados mostram que o composto  $(\text{Ho}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})$  possui estrutura ortorrômbica, temperatura de transição supercondutora em torno de 90 K e também apresenta fases impuras de  $\text{BaCeO}_3$  para concentrações de Ce acima de  $x = 0,05$  [7].

## 2.5 - Flutuações Termodinâmicas na Condutividade Elétrica

As transições de fase estão classificadas em duas classes: aquelas que envolvem calor latente e aquelas que não. As primeiras são conhecidas como transições de fase de primeira ordem enquanto que as segundas são denominadas transições de fase de segunda ordem ou transições de fase críticas. Numa transição de fase crítica, várias propriedades físicas demonstram comportamentos singulares: são os fenômenos críticos. Numa transição de fase supercondutora, algumas propriedades, como o calor específico e a condutividade elétrica demonstram comportamento crítico.

Considerando que as transições de fase de segunda ordem são fenômenos de grande generalidade, diversas analogias existem entre situações aparentemente distintas como uma transição magnética ou uma transição supercondutora.

A descrição do estado supercondutor revela a ocorrência de um fenômeno de transição de fase envolvendo o gás de elétrons de um sistema condutor. O estado supercondutor se revela bruscamente abaixo de uma determinada temperatura, denominada  $T_c$ . A resistência elétrica desaparece e o efeito Meissner se manifesta em  $T_c$ . Porém, a transição de fase é indiscutivelmente revelada pelo comportamento do calor específico, que mostra uma anomalia em  $T_c$ .

Nos supercondutores de altas temperaturas críticas, a transição normal-supercondutora é considerada uma transição de fase de segunda ordem, no qual as temperaturas elevadas e o pequeno comprimento de coerência tornam possível a ocorrência de flutuações termodinâmicas no parâmetro de ordem em um amplo intervalo de temperatura em torno de  $T_c$  [57]. Estas características tornam esses materiais sistemas apropriados para o estudo de flutuações termodinâmicas.

Os sistemas óxidos supercondutores de alta temperatura crítica são intrinsecamente sistemas granulares e em diversas situações revelam este caráter granular. Devido a esta característica, a transição normal supercondutora nesses sistemas pode ser descrita como um processo em duas etapas. A primeira etapa caracteriza a transição supercondutora intragrão, a qual ocorre em uma temperatura  $T_c$ . A segunda etapa é provocada pelo acoplamento intergrãos via ligações Josephson em uma temperatura  $T_{co}$ , estabelecendo um estado de ordem de longo alcance [43].

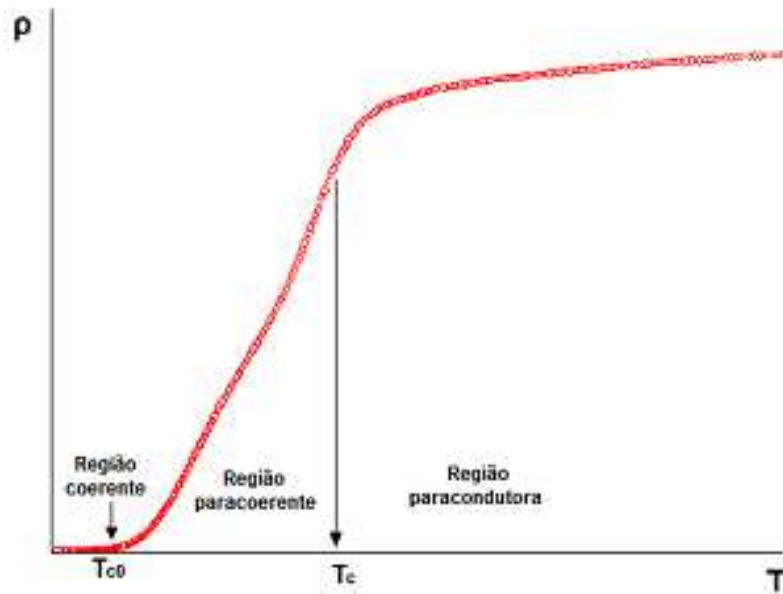
Acima de  $T_c$ , o arredondamento na curva de resistividade elétrica, nas regiões próximas de  $T_c$ , pode ser explicado pelas flutuações na amplitude do parâmetro de ordem dos grãos. Nesta região em que  $T > T_c$ , denominada de paracondutora, as flutuações térmicas provocam o surgimento de pares de Cooper evanescentes, que não sofrem espalhamento quando acelerados por um campo elétrico, dando origem a um excesso de condutividade elétrica no material.

Em temperaturas onde  $T < T_c$ , não se verificam flutuações na amplitude do parâmetro de ordem, pois os grãos encontram-se no estado supercondutor. Entretanto, a fase do parâmetro de ordem em cada grão pode apresentar flutuações induzidas pelas barreiras intergrãos (efeito Josephson). Estas flutuações ocasionam a presença de resistividade não nula, sendo esta região denominada paracoerente.

Quando o sistema atinge a temperatura  $T = T_{co}$ , os grãos supercondutores se encontram fortemente acoplados, dando origem a um estado com ordem de longo alcance, assim a supercondutividade se estabelece entre os grãos e não há diferença de fase entre eles. Essa região é denominada de coerente e apresenta condutividade infinita [43, 57, 58]. A figura

2.6, representa uma curva de resistividade em função da temperatura, onde são mostradas as diversas fases discutidas.

FIGURA 2.6: Regiões paracondutora, paracoerente e coerente.



Fonte: A autora

### 2.5.1 - Teoria de Ginzburg- Landau

O estudo teórico das flutuações tem sua origem na teoria de Landau [59], a qual foi fundamentada nas transições de fase de segunda ordem. Essa teoria contribuiu, posteriormente para a elaboração da teoria de Ginzburg-Landau (GL) [60], desenvolvida em 1950. A teoria GL consiste em uma descrição tipo campo médio, onde o estado supercondutor é descrito a partir de uma função de onda, a qual desempenha o papel do parâmetro de ordem e assume a seguinte forma

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|e^{i\phi(\vec{r})} \quad (2.1)$$

em que  $|\Psi(\vec{r})|$  é a amplitude do parâmetro de ordem e  $e^{i\phi(\vec{r})}$  é a fase do parâmetro de ordem. A ideia de parâmetro de ordem supercondutor está alicerçada na teoria de London, na qual a densidade de superpartículas,  $\eta_s$ , está associada ao comprimento de penetração de London, definido na equação (1.3). Ginzburg e Landau generalizaram esta ideia por meio do conceito de função de onda para os elétrons supercondutores, onde a amplitude do parâmetro de ordem pode ser entendida como a densidade dos pares de Cooper ( $\eta_s$ ).

$$|\psi(\vec{r})|^2 = \eta_s \quad (2.2)$$

onde  $\psi(\vec{r})$  é um parâmetro de ordem complexo que decresce continuamente até zero quando a temperatura cresce até  $T_C$ . O termo  $\psi(\vec{r})$  é uma função da posição que depende da temperatura e do campo magnético aplicado.

## 2.5.2 – Flutuações na condutividade acima de $T_C$

### 2.5.2.1- Flutuações Gaussianas ( $T > T_C$ )

Para descrever as flutuações na região paracondutora ( $T > T_C$ ), denominadas de flutuações Gaussianas, usa-se o modelo de Aslamazov e Larkin [61], a qual considera que o excesso de condutividade provocado pelas flutuações acima de  $T_C$ , diverge segundo a lei de potência definida como

$$\Delta\sigma = A\varepsilon^{-\lambda} \quad (2.3)$$

onde  $\varepsilon$  é a temperatura reduzida  $\left(\frac{T-T_C}{T_C}\right)$ ,  $A$  é uma constante e  $\lambda$  é o expoente crítico o qual é

função da dimensão do sistema. Este modelo leva em consideração a dimensionalidade do sistema, a qual pode ser uni, bi ou tridimensional.

$$\text{para 3 dimensões} \quad \Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)} \varepsilon^{-1/2} \quad (2.4)$$

$$\text{para 2 dimensões} \quad \Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1} \quad (2.5)$$

$$\text{para 1 dimensão} \quad \Delta\sigma_{1D} = \frac{\pi e^2 \xi(0)}{16\hbar S} \varepsilon^{-3/2} \quad (2.6)$$

onde  $d$  é a espessura da amostra,  $S$  é a área de secção transversal da amostra,  $\varepsilon$  é a temperatura reduzida e  $\xi(0)$  é o comprimento de coerência em  $T = 0$  K.

O modelo de Aslamazov e Larkin considera materiais homogêneos, no caso dos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica, estes são inhomogêneos e, desta forma a teoria deve ser adaptada. Char e Kapitulnik [62] usando um modelo de percolação propuseram uma mudança na teoria de Aslamazov e Larkin. Neste modelo foi considerada a granularidade do sistema no qual o estado supercondutor se estabelece através de um processo de percolação dos grãos supercondutores. Neste modelo, o material inhomogêneo é visto como um fractal aleatório que depende da temperatura reduzida. A paracondutividade nesses sistemas é descrita como

$$\Delta\sigma \approx \varepsilon^{2-\frac{\tilde{d}}{2}} \quad (2.7)$$

onde  $\tilde{d}$  é a dimensão espectral para o agregado fractal.

### 2.5.2.2 - Flutuações Críticas

Muito próximo de  $T_c$  as flutuações se tornam fortemente correlacionadas e não podem mais ser descritas pela teoria de Ginzburg-Landau. Deste modo, os expoentes da região crítica diferem dos expoentes Gaussianos os quais são determinados pela teoria de Aslamazov-Larkin. Na região crítica, as propriedades supercondutoras são análogas as do modelo 3D-XY [63] e o estudo das flutuações na condutividade nessa região devem ser feitas por meio da teoria de scaling estático e dinâmico. Neste modelo é feita uma expansão, da energia livre do sistema, em potências do comprimento de coerência o qual comanda toda a fenomenologia nas proximidades da transição supercondutora. Na região crítica a teoria prevê que a paracondutividade diverge em  $T_c$  como

$$\Delta\sigma \approx \varepsilon^{-\lambda} \quad (2.8)$$

em que

$$\lambda = \nu(2 + z - d + \eta) \quad (2.9)$$

onde  $\nu$  o expoente crítico para o comprimento de coerência,  $z$  é o expoente crítico dinâmico,  $d$  é a dimensionalidade do sistema e  $\eta$  leva em consideração o desvio da função de correlação para o parâmetro de ordem em relação ao comportamento do tipo campo médio.

De acordo com Lobb [64] é possível definir dois regimes dentro da região crítica, denominados de estático e dinâmico. Para ambos os regimes, o expoente  $\nu$  assume um valor de aproximadamente 0,67, enquanto que o expoente  $z$  assume valores diferentes. Para o regime crítico estático, o expoente  $z = 2$ , o qual corresponde ao valor da teoria de campo médio e nos permite obter o expoente  $\lambda = 0,67$ . Para o regime crítico dinâmico, bem mais próximo de  $T_c$ , o expoente  $z = 3/2$ , desta forma  $\lambda = 0,33$ . Para a obtenção desses valores, considera-se para os dois regimes  $d = 3$  e a função correlação para o parâmetro de ordem  $\eta \approx 0$ .

### 2.5.3 – Flutuações na condutividade abaixo de $T_C$

Os supercondutores granulares apresentam uma transição normal-supercondutora em duas etapas. Acima de  $T_c$  o material ainda se encontra no estado normal e as flutuações ocorrem na amplitude do parâmetro de ordem do estado supercondutor. Abaixo de  $T_c$ , apesar da supercondutividade se estabelecer dentro dos grãos, o fraco acoplamento entre os mesmos provoca flutuações na fase do parâmetro de ordem. O estabelecimento do estado supercondutor em todo o volume da amostra só ocorre após o acoplamento dos grãos supercondutores devido à ativação das ligações fracas que pode ocorrer via tunelamento Josephson ou por efeito de proximidade. Em  $T = T_{co}$ , ocorre a transição paracoerente-coerente, onde o estado supercondutor percola e as fases do parâmetro de ordem se tornam coerentes. Esta região é muito sensível à densidade corrente e ao campo magnético aplicado externamente.

Na região paracoerente, o processo de percolação entre os grãos supercondutores ocorre gradativamente com a redução da temperatura. Para descrever, teoricamente, a influência das ligações fracas entre os grãos na condutividade, Peyral e colaboradores [65] propuseram um Hamiltoniano de tunelamento de pares dado por

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j) \quad (2.10)$$

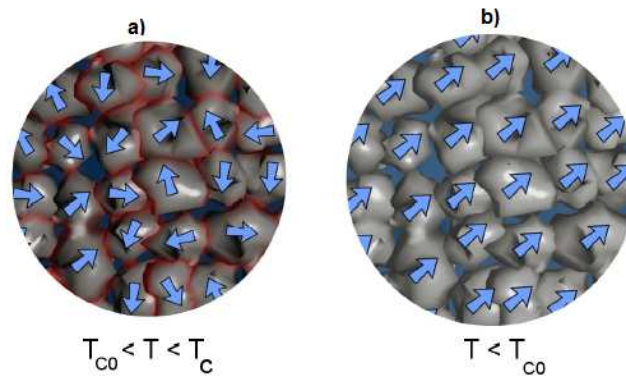
onde  $J_{ij}$  é a energia de acoplamento entre os grãos  $i$  e  $j$  e  $(\theta_i - \theta_j)$  é a diferença de fase entre os grãos  $i$  e  $j$ .

Esse modo de descrever a transição paracoerente-coerente é matematicamente idêntico ao modelo de um sistema magnético de spins XY, acoplados por meio de uma energia de troca  $J_{ij}$ , o qual pode ser representado de acordo com a figura 2.7, onde a) representa a região paracoerente, com flutuações na fase do parâmetro de ordem e b) representa a região coerente.

A Analogia com o modelo magnético implica que a transição paracoerente-coerente corresponde a uma transição de fase de 2ª ordem.



FIGURA 2.7: Representação das fases paracoerente (a) e coerente (b) em um supercondutor granular. A direção das setas azuis representa as fases do parâmetro de ordem.



Fonte: PINHEIRO, L. B. L. G. Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor (Y- Er)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. 2010, 147f. Dissertação de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, 2010.

Os expoentes críticos que descrevem a transição de fase paracoerente-coerente são correspondentes aos de um sistema ferromagnético 3D-XY desordenado.

$$\Delta\sigma(T) \approx \varepsilon_0^s \quad (2.11)$$

em que  $s$  é o expoente crítico. Esse expoente apresenta valores que variam de 2 a 4 para os sistemas REBCO [7, 56].

## Capítulo 3

# Técnicas Experimentais: Processamento e Caracterização

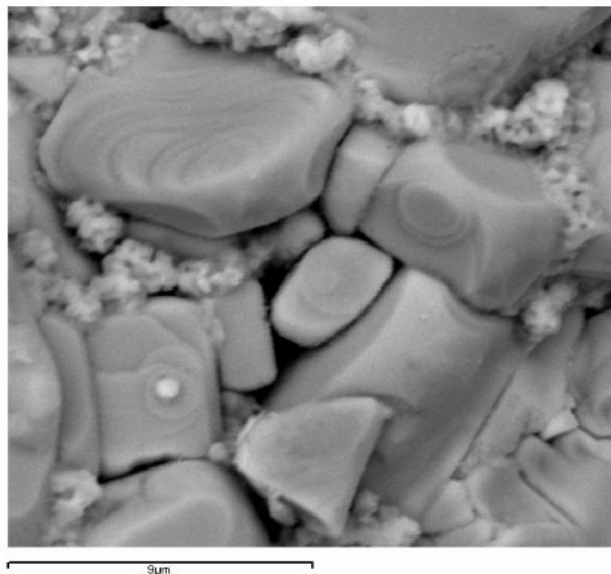
### 3.1 – Introdução

Nesse capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados no processamento e caracterização do sistema supercondutor  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Os supercondutores de altas temperaturas críticas são materiais muito complexos do ponto de vista estrutural e, quando substituições parciais de seus componentes são levadas a efeito, compreender suas estruturas cristalinas torna-se um verdadeiro desafio. A obtenção de compostos HTSC's de boa qualidade pode envolver diferentes rotinas e as características destes compostos refletem as técnicas de preparação. Elementos indesejados, tamanho de grãos, pureza dos óxidos precursores atuam no processo de preparação da fase supercondutora o que implica em significativas variações em suas propriedades. A síntese dos compostos supercondutores envolve um cuidadoso trabalho e nem sempre é reproduzível. A compreensão dos caminhos a serem seguidos no diagrama de fase é muito intrincada e desvios no equilíbrio químico comprometem a qualidade do material. Portanto, as propriedades dos materiais supercondutores apresentam uma acentuada dependência com a sua morfologia a qual por sua vez é, também, fortemente dependente das técnicas de preparação utilizadas. Entretanto, de acordo com a literatura [37, 44, 55] mesmo seguindo procedimentos padrões, amostras processadas podem apresentar defeitos. Estes defeitos surgem em escala macroscópica, mesoscópica e microscópica e podem ser classificados como defeitos químicos e defeitos estruturais. Podem, também, ocorrer à combinação destes dois tipos de defeitos, como por exemplo, a adição proposital de um elemento químico, provocando distorções em sua estrutura cristalina. Defeitos químicos ocorrem quando alguns sítios da rede cristalina são ocupados por elementos estranhos. Os defeitos estruturais podem ser provocados pela ocupação de sítios não permitidos ou pela não ocupação de sítios pelos átomos. Os defeitos estruturais mais comuns são as vacâncias, as distorções da rede cristalina, tais como falhas de empilhamento, deslocamentos, que por serem defeitos estruturais, dependem basicamente das

condições de processamento. Em escala macroscópica, os defeitos mais comuns são os contornos de grãos, poros, precipitados que podem surgir devido a misturas não homogêneas. Desta forma, a presença de defeitos estruturais é uma característica inerente do próprio material o que provoca variações nas propriedades físicas e mecânicas destes materiais. O aparecimento de poros é muito comum em amostras policristalinas devido à distribuição aleatória dos grãos, fato este que dificulta o acoplamento entre os mesmos. Na figura 3.1 pode-se observar a disposição dos grãos, bem como os poros existentes entre os mesmos.

FIGURA 3.1: Imagem da superfície de uma amostra policristalina  $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  obtida no MEV com aumento de 5000X.



Fonte: ROMANO,C.S. Estudo sistemático das propriedades estruturais e magnéticas de amostras policristalinas do sistema  $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-d}$  - Tese de Doutorado, UFSCar/São Carlos, 2009.

As amostras estudadas neste trabalho foram processadas na forma policristalina com auxílio da técnica de reação de estado sólido, observando todos os cuidados exigidos para a obtenção de amostras de boa qualidade.

A caracterização estrutural das amostras foi realizada com auxílio de técnicas de difração de raios X com refinamento Rietveld e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para análise da topologia superficial.

A caracterização das propriedades supercondutoras: determinação da temperatura crítica, análise da transição resistiva e o estudo dos fenômenos críticos, foram feitos a partir das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.

### 3.2 – Preparação das amostras policristalinas de $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

As amostras foram processadas no Laboratório de Supercondutividade e Materiais Supercondutores da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Precursores químicos de alta pureza (99,99%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{CuO}$ , foram utilizados no processamento de quatro lotes de amostras do composto supercondutor  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com diferentes concentrações de Ce, onde  $x = 0,00, 0,025, 0,05$  e  $0,075$ .

**Lote 1 - AM1** –  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

**Lote 2 - AM2** –  $(\text{Gd}_{0,975}\text{Ce}_{0,025})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

**Lote 3 - AM3** –  $(\text{Gd}_{0,950}\text{Ce}_{0,05})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

**Lote 4 - AM4** –  $(\text{Gd}_{0,925}\text{Ce}_{0,075})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A quantidade de massa de cada composto precursor utilizada em cada lote de amostras foi definida com a realização do cálculo estequiométrico. Na tabela 3.1 é apresentado o cálculo estequiométrico para a obtenção de 2 gramas do composto  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com 2,5% de Ce.

TABELA 3.1: Cálculo estequiométrico para a obtenção de 2 gramas do composto  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , onde  $x = 0,025$ .

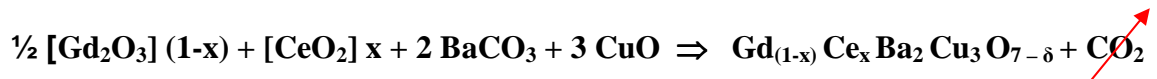
Moles - óxido	Massa-molar(g)	Fator	Fator x Massa	Massa (g)
$\frac{1}{2} \text{Gd}_2\text{O}_3$ (0,975)	176,178	0,2170	$0,2170 \times 2\text{g}$	0,4340
$\text{CeO}_2$ (0,025)	4,3029	0,0052	$0,0052 \times 2\text{g}$	0,0106
2 $\text{BaCO}_3$	394,6987	0,4846	$0,4846 \times 2\text{g}$	0,9694
3 $\text{CuO}$	238,6182	0,2930	$0,2930 \times 2\text{g}$	0,5860

Fonte: A autora

A partir do cálculo estequiométrico foi feita a pesagem dos compostos precursores, utilizando uma balança analítica de alta precisão. Na seqüência, os compostos precursores

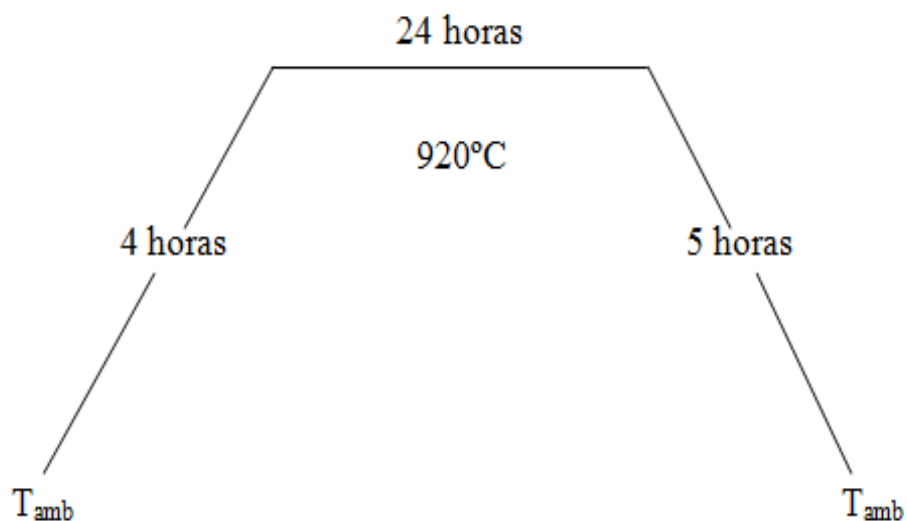
foram misturados e macerados em um almofariz de ágata. O processo de maceração tem como objetivo homogeneizar a mistura e reduzir o tamanho dos grãos.

Após a maceração da mistura, a mesma é submetida a um tratamento térmico, denominado de calcinação. Para a execução deste processo, a mistura é acondicionada em um cadinho de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e aquecida até  $920^\circ\text{C}$ , onde permanece por um período de 24 horas. O processo de calcinação é repetido por mais duas vezes na mesma temperatura. Durante a calcinação ocorre a reação dos óxidos precursores, o que dá origem à fase supercondutora  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , ocorrendo também a eliminação do  $\text{CO}_2$  que tem origem no composto  $\text{BaCO}_3$ . Esse processo acontece segundo a equação de balanceamento químico:



Concluído o processo de calcinação a fase supercondutora é macerada até se obter um pó muito fino, quando então ela é prensada na forma de uma pastilha circular com auxílio de uma prensa hidráulica, com pressão aplicada da ordem de  $300 \text{ kgf/cm}^2$ . A pastilha é, então, submetida ao processo de sinterização. A figura 3.2 representa o diagrama do tratamento térmico utilizado nos processos de calcinação e sinterização.

FIGURA 3.2: Diagrama de tratamento térmico para a calcinação e sinterização das amostras de  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .



A sinterização é o processo no qual ocorre o crescimento e o acoplamento dos grãos supercondutores e também a eliminação dos poros. Neste processo o controle da temperatura é fundamental para a obtenção de amostras de boa qualidade. Existe um pequeno intervalo de temperaturas, no qual é possível obter um aumento na densidade da amostra acompanhado por uma melhora na capacidade da amostra em transportar corrente elétrica ( $J_C$ ). Esta melhora na qualidade das amostras é provocada pela redução dos poros e da quantidade de fase líquida entre os grãos. Se a temperatura de sinterização estiver acima deste intervalo ideal ocorre a formação de fase líquida entre os grãos supercondutores, o que reduz o acoplamento entre os grãos e, com isso comprometendo a qualidade da amostra [66].

Concluído o processo de sinterização, as amostras apresentam deficiência de oxigênio, devendo então ser submetidas a um processo de oxigenação. Neste processo as amostras são mantidas em fluxo de oxigênio, por um período de 24 a 48 horas a uma temperatura de 400°C. A figura 3.3 representa as diversas fases do processamento das amostras.

FIGURA 3.3: Etapas seguidas durante o processamento das amostras policristalinas.



### **3.3 – Caracterização das amostras**

#### **3.3.1 – Difração de Raios - X**

A técnica utilizada para obtenção dos difratogramas de raios X foi o método do pó e as análises dos difratogramas foram feitas pelo método de refinamento Rietveld, por meio do programa GSAS.

Esse procedimento foi realizado no laboratório de raios X do LIMAC/UEPG, utilizando o equipamento da marca SHIMADZU-modelo XRD-6000, com radiação  $Cu-K_{\alpha}$  e  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ .

Quando o pó é submetido ao feixe de raios X, o ângulo de difração utilizado é  $2\theta$  para possibilitar a obtenção de todos os planos de cada grão do pó, gerando assim, todos os picos de difração. Os difratogramas foram analisados com auxílio do método de refinamento Rietveld, o qual possibilitou identificar a estrutura cristalina e os parâmetros da cela unitária.

#### **3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura**

A obtenção das imagens das superfícies e da composição de regiões pré-determinadas das amostras foi feita com auxílio da microscopia eletrônica de varredura. Para este processo de análise, as amostras devem passar por um polimento mecânico. Neste procedimento as amostras são submetidas a desgastes com lixas de diferentes granulometrias finalizando com o polimento com pasta de diamante. A obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX -Energy-Dispersive X-ray Spectrometry), foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR. O equipamento utilizado é um microscópio eletrônico da marca JEOL JSM-6360LV, com aumento de 150 a 6000 vezes.

#### **3.3.3 – Medidas de Resistividade Elétrica**

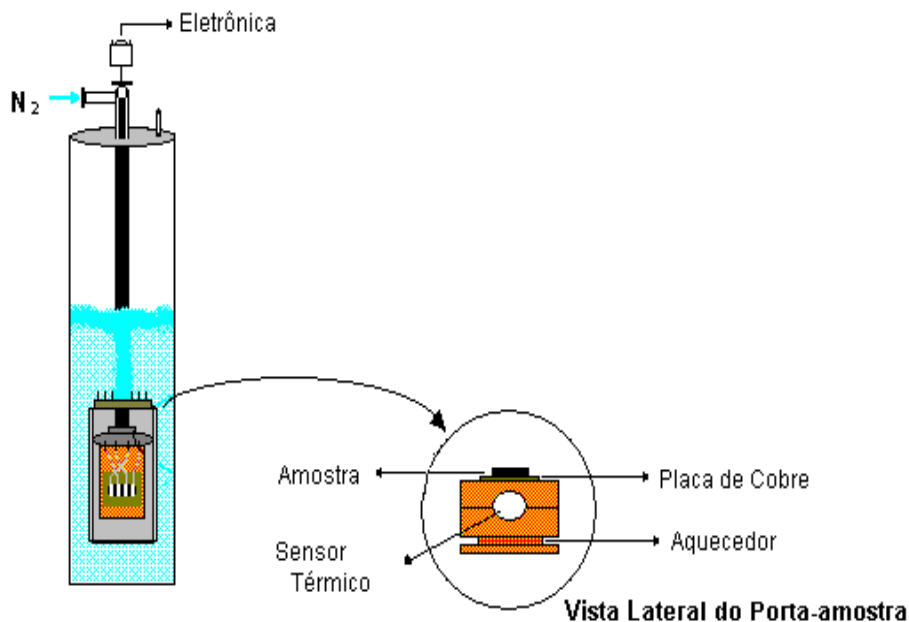
As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas no Laboratório de Supercondutividade e Materiais Supercondutores do DEFIS/UEPG. O

equipamento para medidas de resistividade elétrica é constituído basicamente de duas partes: o sistema eletrônico de medidas e o sistema criogênico para o resfriamento das amostras. Este equipamento permite realizar medidas em intervalos de temperaturas de 78 K a 300 K. Foi utilizada a técnica das quatro pontas na realização das medidas de resistividade.

O sistema criogênico é composto de uma cana de medidas e um reservatório de nitrogênio denominado de dewar. O porta-amostra, que faz parte da cana de medidas, é constituído por uma base de cobre à qual estão acoplados um sensor térmico e um aquecedor. O sensor térmico é uma resistência de platina (Pt-100) calibrada para o intervalo de 60 K a 300 K. O aquecedor é um enrolamento de fio Ni-Cr (com resistência de 40  $\Omega$ ), o qual possibilita controlar a variação da temperatura no porta-amostra.

A amostra é fixada no porta-amostra, o qual é colocado no interior de uma câmara de latão fechada hermeticamente onde se faz vácuo. A cana de medidas é inserida no criostato que funciona como reservatório de nitrogênio líquido ( $N_2$ ). As medidas são realizadas com a câmara completamente imersa no nitrogênio líquido. A figura 3.4 representa um esquema do sistema criogênico com a cana de medidas.

FIGURA 3.4: Esquema do Sistema Criogênico, utilizado para medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.

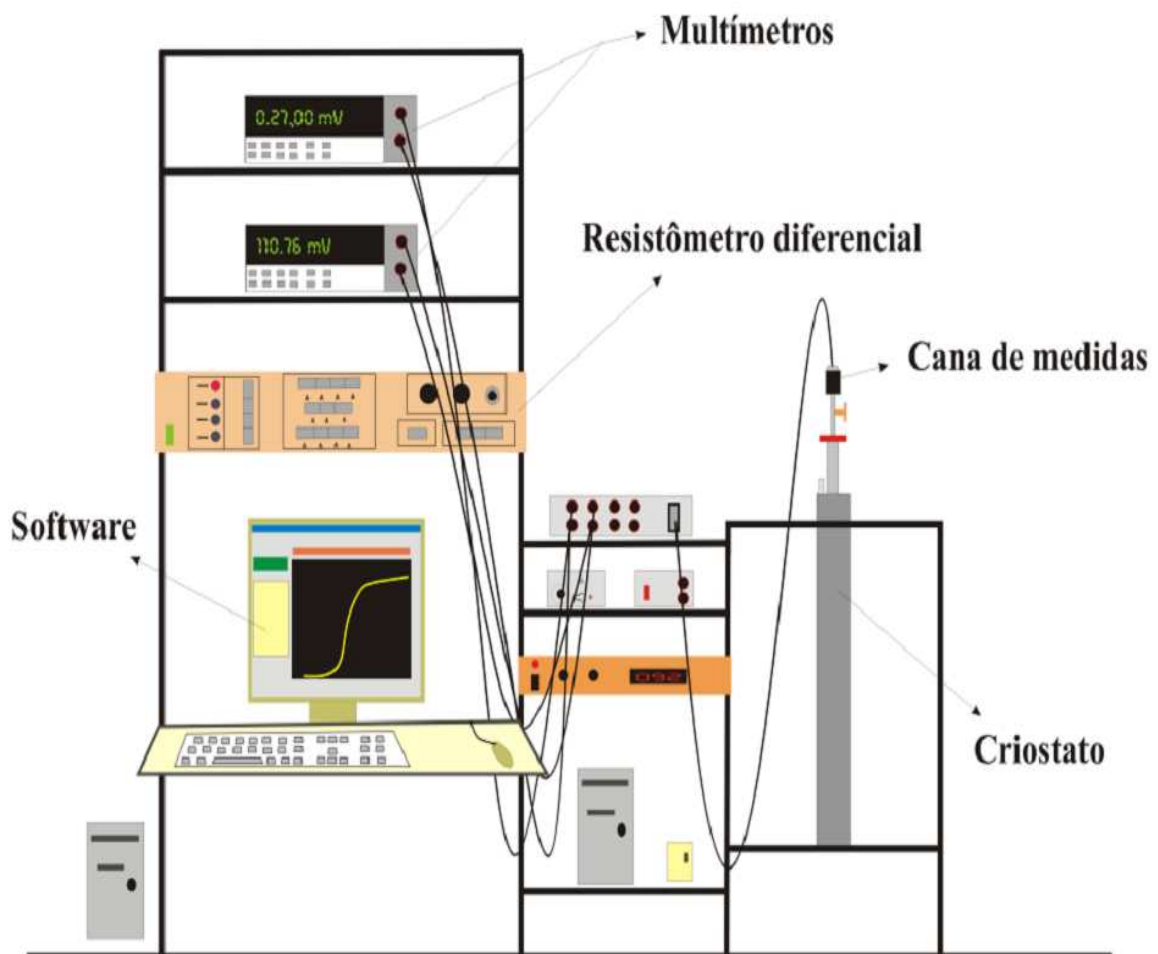




A parte eletrônica é constituída de um resistômetro diferencial (RD) o qual permite medir variações de resistência elétrica entre  $10\mu\Omega$  e  $100\Omega$ . As medidas são fundamentalmente obtidas da diferença de dois sinais. O RD subtrai um sinal fornecido pela resistência padrão do próprio aparelho do sinal resistivo fornecido pela amostra.

Os sinais do sensor térmico e da saída do RD são filtrados, amplificados e registrados por dois voltímetros (HP 6½ dígitos), que por meio de uma interface (GPIB) são enviados a um computador que faz a combinação desses dois sinais, possibilitando a obtenção das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura. Na figura 3.5 está representado um esquema do equipamento para as medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.

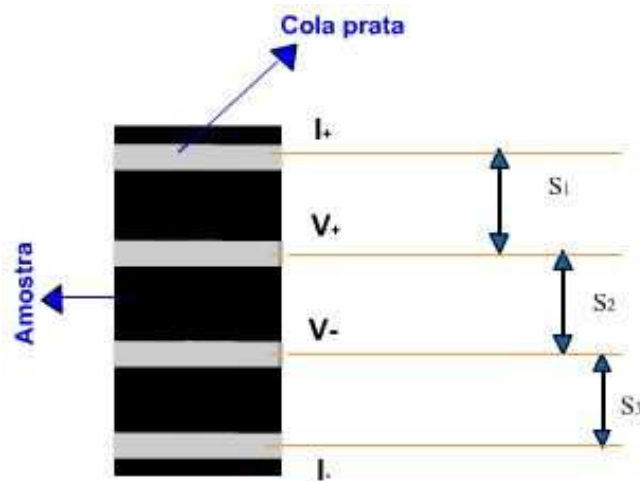
FIGURA 3.5: Equipamento para medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.



Fonte: SOUSA, W. T. B. de. Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos no Sistema Supercondutor HoPrBaCuO. (Trabalho de Conclusão de Curso), UEPG, Ponta Grossa, 2008.

Para realizar a medida de resistividade elétrica, as amostras devem ser preparadas para tal finalidade. Para tanto, são feitos contatos de prata, os quais provocam uma sensível redução nos valores de resistência de contato das amostras. A cola prata é disposta na superfície da amostra em quatro tiras paralelas, sendo em seguida, submetida a um tratamento térmico à 400°C por 3 horas, para que ocorra a fixação dos contatos sobre a superfície da mesma. Cada amostra é fixada em uma base de cobre, devidamente isolada com papel, para então receber os fios de cobre, que serão colados com a cola prata sobre os quatro contatos que foram pintados na amostra. Os dois fios fixos nas extremidades da amostra destinam-se à passagem da corrente elétrica através da mesma e, os fios do centro medem a diferença de potencial elétrico. A disposição dos contatos elétricos a amostra está esquematizada na figura 3.6.

FIGURA 3.6: Amostra com os contatos elétricos para medidas de resistividade elétrica.



Fonte: A autora.

## **Capítulo 4**

### **Resultados e Discussão**

#### **4.1- Introdução**

Neste capítulo será discutida a caracterização estrutural, as propriedades físicas, a transição resistiva e a determinação dos expoentes críticos na transição normal supercondutora, induzidos por flutuações na condutividade elétrica. Os dados foram obtidos a partir das seguintes técnicas; difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Não são apresentados resultados referentes à amostra AM4, pois devido à limitação da capacidade de resfriamento do criostato (78 K), não foi possível observar, na totalidade, a transição normal supercondutora desta amostra.

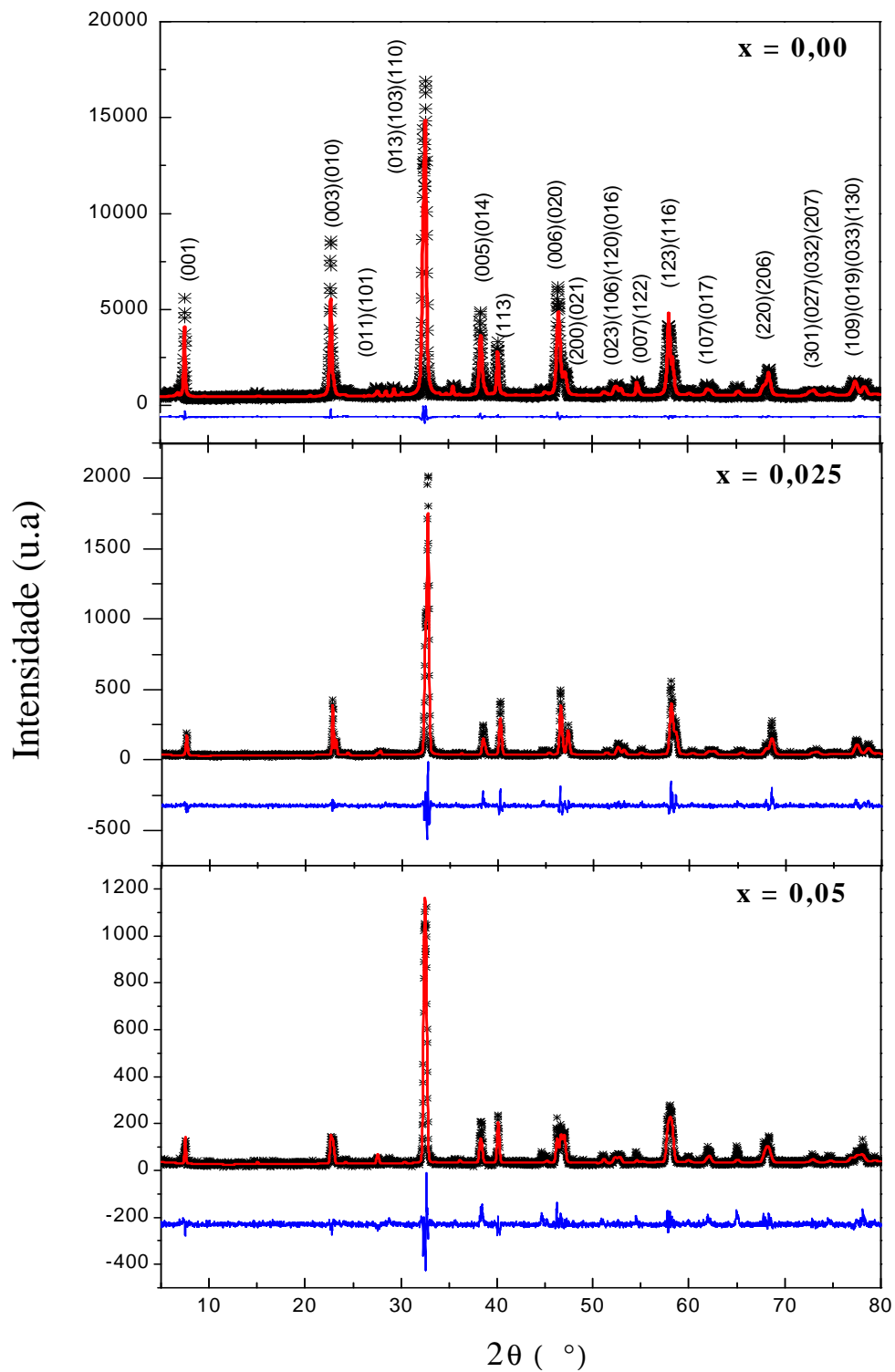
#### **4.2 – Caracterização Estrutural**

##### **4.2.1 – Difração de raios X**

A estrutura cristalográfica das amostras foi investigada com auxílio da difração de raios X utilizando o método do pó. A análise dos difratogramas foi feita com auxílio do método de refinamento Rietveld, com o objetivo de confirmar a estrutura cristalina e obter os parâmetros de rede da cela unitária. Os difratogramas de raios X das amostras AM1, AM2 e AM3, com seus respectivos planos de difração, são apresentados nas figuras 4.1 (a), (b) e (c) respectivamente. Nestes difratogramas estão indicados os planos atômicos correspondentes a cada pico, que quando comparado ao difratograma de raios X do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , mostra a

coincidência nos principais planos, fato que evidencia a semelhança entre as estruturas cristalinas e confirma a estrutura ortorrômbica com simetria  $Pmmm$ .

FIGURA 4.1 – Difratomogramas de raios X para as amostras de  $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com  $x = 0,00, 0,025$  e  $0,050$ .



Fonte: A autora

É possível observar nos difratogramas das amostras com a presença de Ce o aparecimento de alguns picos, que de acordo com a literatura [4] podem representar fases espúrias do tipo  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{CuO}$ . Essas fases espúrias podem ser responsáveis pela supressão da supercondutividade.

Os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  e o volume da cela unitária foram obtidos com método de refinamento Rietveld, utilizando o programa GSAS. Para isto, o programa utiliza como base, os dados referentes à estrutura cristalina do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e compara com os dados da amostra. Na tabela 4.1 são apresentados os valores dos parâmetros de rede e o volume da cela unitária para cada amostra.

TABELA 4.1 – Parâmetros da cela unitária  $a$ ,  $b$  e  $c$  e seus respectivos volumes para  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com  $x = 0,00, 0,025$  e  $0,050$ .

	<b>x = 0,00</b>	<b>x = 0,025</b>	<b>x = 0,050</b>
<b>a (Å)</b>	3,8528 (1)	3,8414 (2)	3,8413 (2)
<b>b (Å)</b>	3,8975 (1)	3,8991(4)	3,8992 (4)
<b>c (Å)</b>	11,7323 (1)	11,703 (1)	11,702 (1)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	176,18 (1)	175,29 (2)	175,27 (1)

Fonte: A autora.

Com relação aos resultados, pode-se afirmar que a presença do Ce não afeta a estrutura ortorrômbica do sistema, apenas provocou uma redução significativa do parâmetro  $c$  e uma conseqüente redução de volume da cela unitária. A redução de volume da cela unitária é uma evidência de que o Ce entrou em substituição parcial do Gd.

#### 4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As amostras policristalinas são sistemas granulares clássicos [34], onde os grãos estão dispostos aleatoriamente e se encontram fracamente acoplados uns aos outros. Esses sistemas podem apresentar um grande número de defeitos e imperfeições, bem como o aparecimento de fases secundárias. Por esse motivo se torna interessante fazer análises da topologia superficial das amostras.

As imagens das amostras AM1, AM2 e AM3 foram feitas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), nos modos padrão e com elétrons

retroespalhados para verificar o aparecimento de diferentes fases. As figuras 4.2, 4.3 e 4.4 são imagens ampliadas 150X, 500X e 1500X respectivamente, da amostra com 2,5% de Ce (figuras da esquerda) e 5% de Ce (figuras da direita).

FIGURA 4.2 – Microscopia eletrônica de varredura (150X) para a amostra AM2, com 2,5% de Ce (esquerda) e amostra AM3, com 5% de Ce (direita). Imagem feita com elétrons retroespalhados.

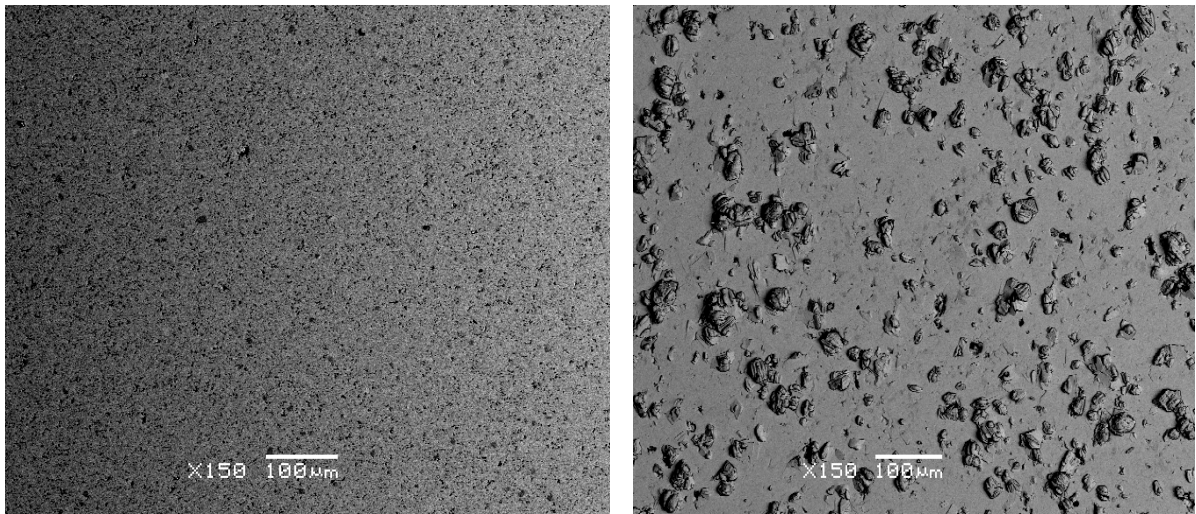


FIGURA 4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (500X) para a amostra AM2, com 2,5% de Ce (esquerda) e amostra AM3, com 5% de Ce (direita). Imagem feita com elétrons retroespalhados.

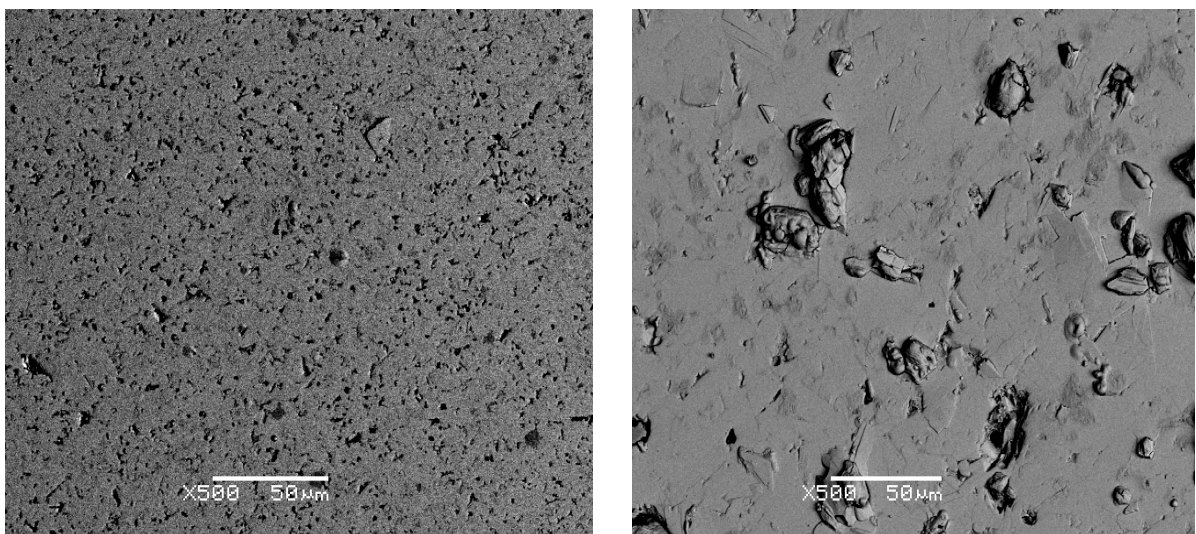
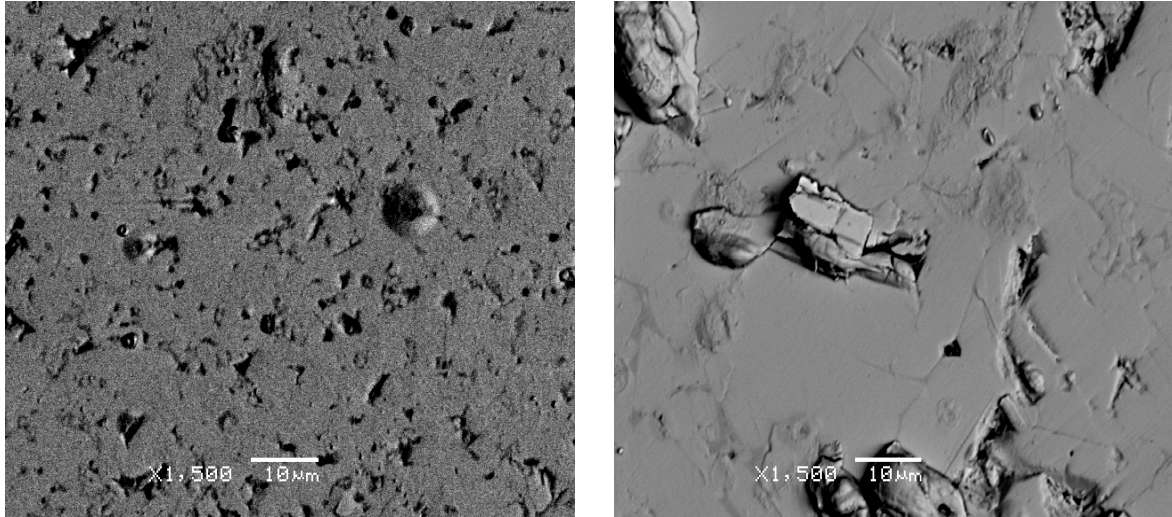


Figura 4.4 – Microscopia eletrônica de varredura (1500X) para a amostra AM2, com 2,5% de Ce (esquerda) e amostra AM3, com 5% de Ce (direita). Imagem feita com elétrons retroespalhados.



Analisando a topologia superficial das amostras observa-se as diferenças existentes entre as superfícies das amostras AM2, contendo 2,5% de Ce e a amostra AM3, contendo 5% de Ce. As imagens da superfície da amostra AM2 mostram que ela possui grande quantidade de poros e pequenos precipitados. Nas imagens da superfície da amostra contendo 5% de Ce observa-se a presença de uma grande quantidade de precipitados e a presença de poucos poros em relação a amostra AM2. Estas fases de precipitados podem ser do tipo  $BaCeO_3$ ,  $BaCuO_2$ ,  $BaCO_3$  e  $CuO$  conforme já sugerido na análise dos difratogramas de raios X [4].

Nas imagens com maior ampliação é possível observar com mais detalhes os grãos, os poros e os precipitados presentes nas amostras. Observa-se também que os tamanhos de grãos não apresentam uniformidade e os poros formam-se tanto sobre os grãos como nas regiões intergranulares, se distribuindo de forma aleatória.

A presença de regiões contendo  $BaCuO_2$ ,  $BaCO_3$  e  $CuO$ , indica a formação de fases espúrias. A formação destas fases indesejáveis tem sua origem na utilização do  $BaCO_3$  [68,69,70] como precursor. Durante o processo de sinterização, ocorre a retenção do carbono pelo seu aprisionamento nos poros, levando a formação de uma solução sólida  $Ba-CO_3$ .

As amostras foram fraturadas para observar o tamanho dos grãos e o acoplamento entre os mesmos. As figuras 4.5 e 4.6 são imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 6000 vezes, da superfície fraturada das amostras AM2 e 1500 vezes para a amostra AM3.

Estas imagens permitem confirmar as observações anteriores, ou seja, a não uniformidade nos tamanhos de grãos, a formação dos poros que ocorrem tanto sobre os grãos como nas regiões intergranulares apresentando uma distribuição aleatória. As características observadas nestas imagens comprovam o caráter extremamente granular deste composto.

FIGURA 4.5 – Microscopia eletrônica de varredura (6000X) para a amostra fraturada AM2, com 2,5% de Ce.

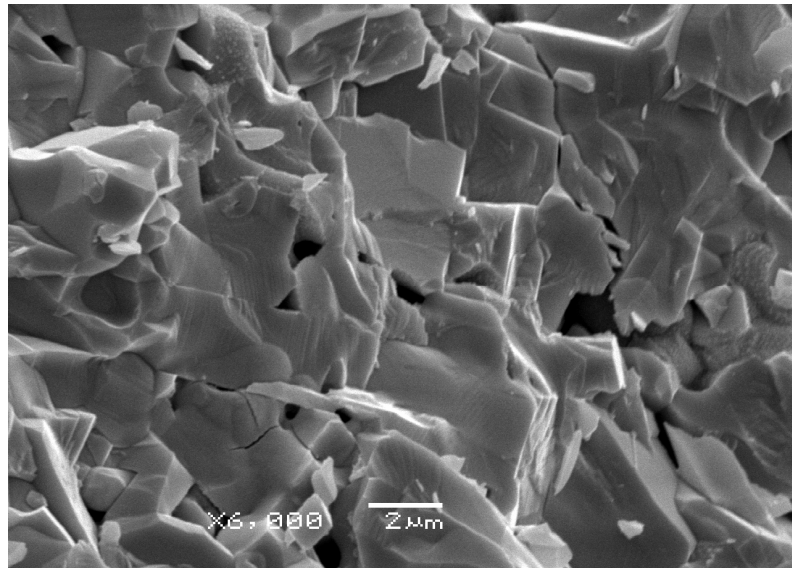
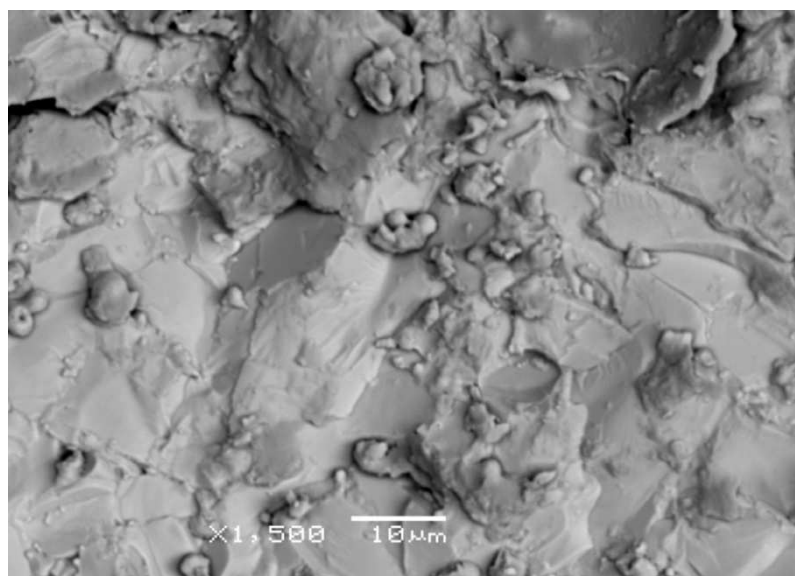


FIGURA 4.6 – Microscopia eletrônica de varredura (1500X) para a amostra fraturada AM3, com 5% de Ce.





## 4.3 – Medidas de resistividade elétrica e análise das flutuações na condutividade elétrica

### 4.3.1 – Transição normal-supercondutora

Foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura nas amostras de  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  preparadas de acordo com a técnica descrita no capítulo 3. Essas medidas foram realizadas em campo magnético nulo e as intensidades das correntes elétricas aplicadas foram 5 mA, 10 mA, 15 mA e 50 mA.

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram utilizadas na determinação da temperatura crítica da transição de fase normal supercondutora, na análise da transição resistiva e no cálculo dos expoentes críticos.

Inicialmente, utilizando as dimensões da amostra e os sinais de corrente e tensão fornecidas pelo equipamento de medidas, foi calculada a resistividade elétrica em temperatura ambiente, utilizando a relação;

$$\rho = \frac{V}{i} \cdot \frac{A}{l} \quad (4.1)$$

onde  $V$  é a diferença de potencial medida,  $i$  é a corrente elétrica aplicada na amostra,  $A$  é a área da secção transversal da amostra e  $l$  é a distância entre os contatos de potencial elétrico.

Na tabela 4.2 são apresentadas as informações necessárias sobre cada uma das amostras, para a realização das medidas de resistividade elétrica.

TABELA 4.2: Valores determinados para  $l$  (caminho elétrico),  $A$  (área de secção transversal),  $R$  (resistência à temperatura ambiente) e  $\rho$  (resistividade à temperatura ambiente).

Amostras	$l$ (mm)	$A$ (mm <sup>2</sup> )	$R_{\text{amb}}$ (m $\Omega$ )	$\rho_{\text{amb}}$ (m $\Omega$ cm)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	2,6	13,1	4,88	2,46
$(\text{Gd}_{0,975}\text{Ce}_{0,025})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	1	12,7	1,94	2,47
$(\text{Gd}_{0,950}\text{Ce}_{0,05})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	2	9,2	10	4,62
$(\text{Gd}_{0,925}\text{Ce}_{0,075})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	1	10,5	9,2	9,73

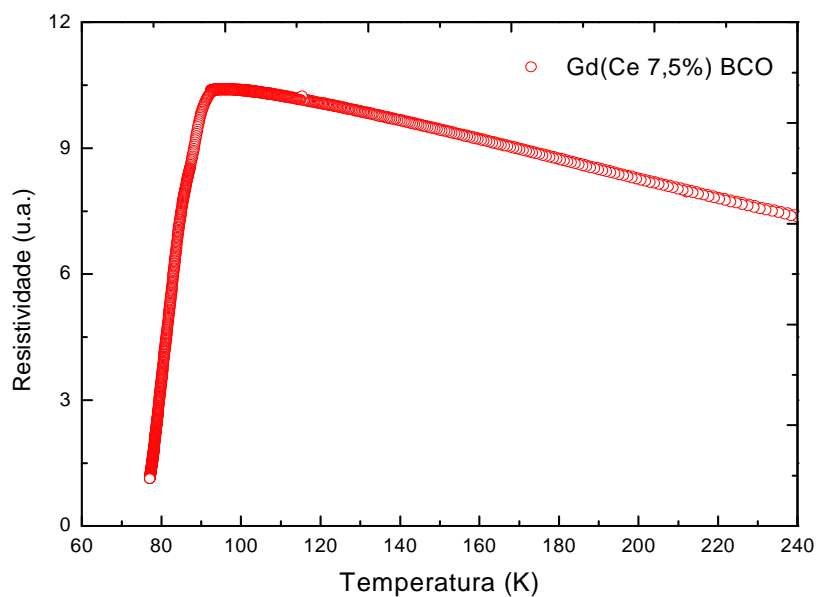
Fonte: A autora

Para obter as curvas de  $\rho \times T$ , inicialmente a amostra é resfriada até uma temperatura abaixo de  $T_{co}$  e, após a mesma é aquecida com a taxa de variação da temperatura controlada. Este controle da temperatura permite manter a taxa em torno de 3,0 K/h, durante a transição normal supercondutora e em torno de 8,0 K/h nas demais regiões. Estes valores de taxas de variação da temperatura garantem além de estabilidade térmica do sistema, um número adequado de pontos, em especial, na região de transição normal supercondutora, o que facilita os processos de análises dos dados.

As intensidades de corrente elétrica aplicadas nas medidas de resistividade elétrica nas amostras dopadas com Ce não foram superiores a 50 mA. Para valores de intensidade de corrente elétrica maiores que 50 mA não foi possível observar a temperatura de resistência nula  $T_{co}$ , uma vez que ela ficou abaixo de 78 K que é o limite inferior de temperatura do criostato.

A amostra AM4, dopada com 7,5% de Ce, apresentou valor elevado de resistividade elétrica em temperatura ambiente e não foi possível verificar seu estado de resistência nula, por estar abaixo de 78 K. Na figura 4.7 é apresentada uma curva da resistividade elétrica contra temperatura representativa do comportamento desta amostra. Na região normal se observa um comportamento semicondutor e, após a transição normal supercondutora, a limitação do criostato, não permite a determinação de  $T_{co}$ .

FIGURA 4.7 – Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM4 com  $i = 5$  mA.



A tabela 4.3 apresenta os valores de corrente aplicada e as respectivas densidades de corrente.

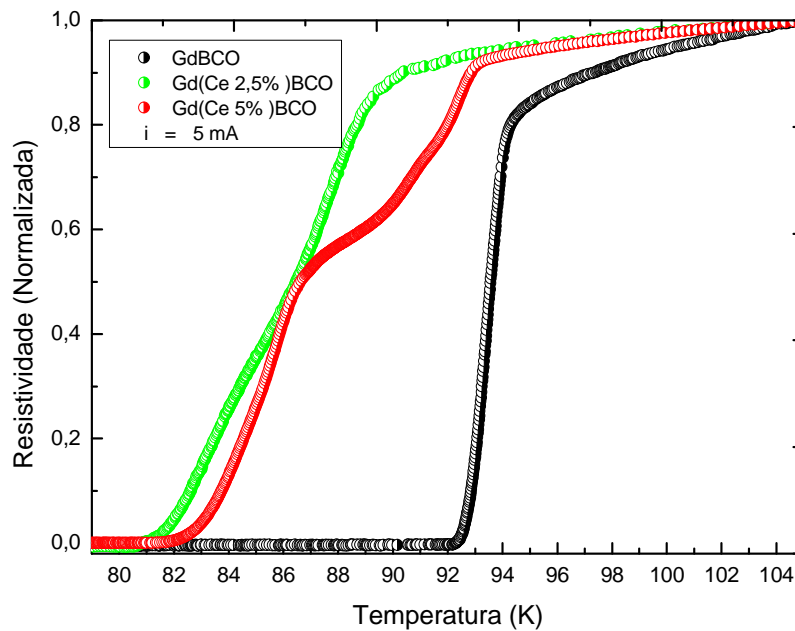
TABELA 4.3: Densidades de corrente para correntes aplicadas sobre as amostras AM1, AM2 e AM3 de 5, 10, 15 e 50 mA.

Corrente aplicada (mA)	J (mA/cm <sup>2</sup> ) AM1	J (mA/cm <sup>2</sup> ) AM2	J (mA/cm <sup>2</sup> ) AM3
5	38	39	55
10	76	78	111
15	115	117	116
50	384	392	555

Fonte: A autora.

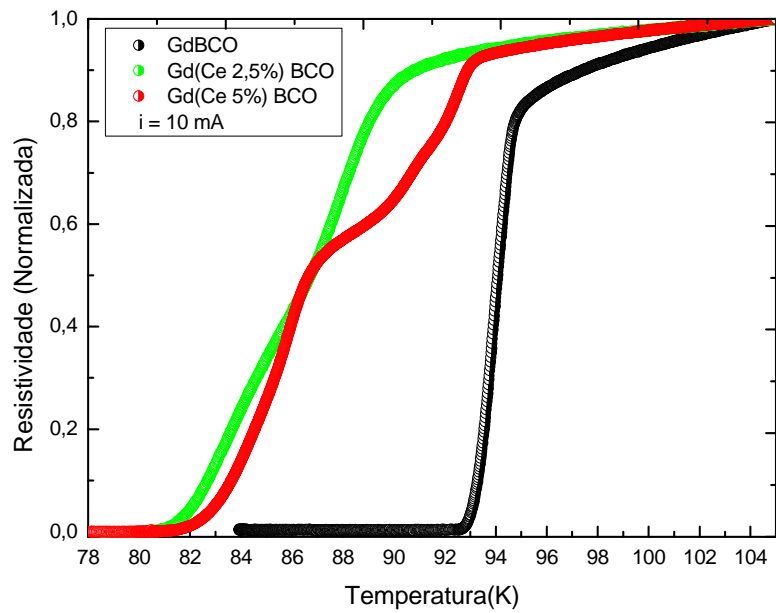
As figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 são representativas das curvas da resistividade elétrica contra temperatura para as amostras AM1, AM2 e AM3 com correntes aplicadas de 5 mA até 50 mA.

FIGURA 4.8 – Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM1, AM2 e AM3 com  $i = 5$  mA.



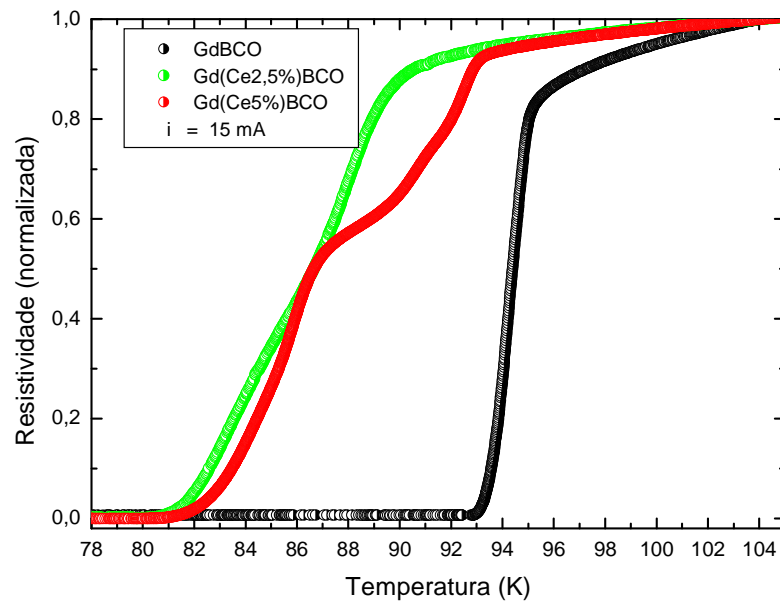
Fonte: A autora.

FIGURA 4.9 – Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM1, AM2 e AM3, com  $i = 10\text{mA}$ .



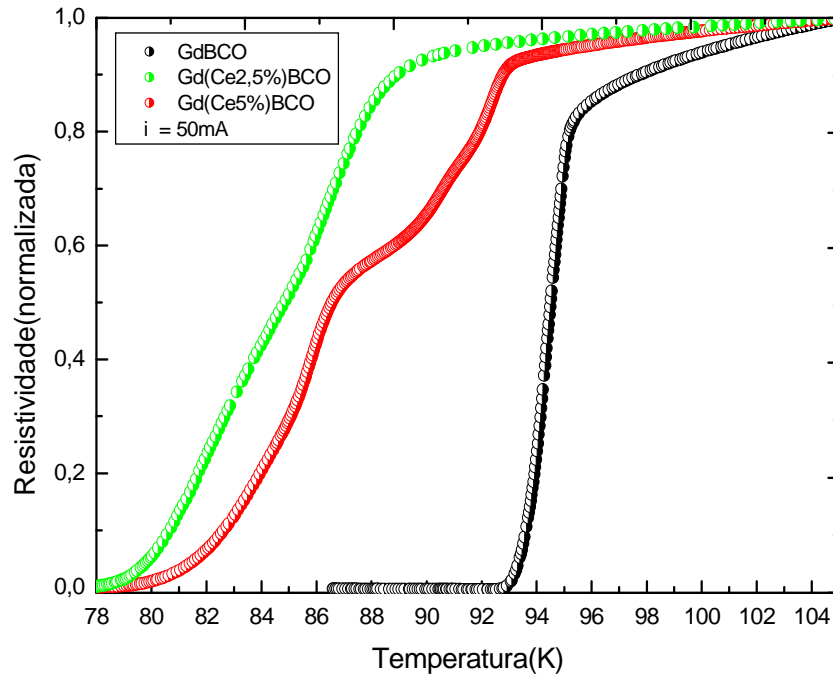
Fonte: A autora.

FIGURA 4.10 – Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM1, AM2 e AM3, com  $i = 15\text{ mA}$ .



Fonte: A autora.

FIGURA 4.11 – Medidas de resistividade elétrica contra temperatura - amostras AM1, AM2 e AM3, com  $i = 50$  mA.

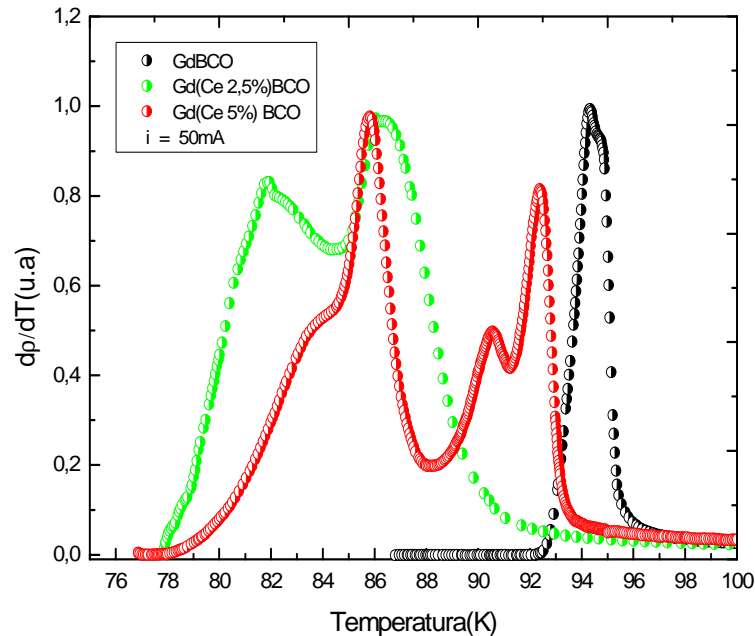


Fonte: A autora.

Analisando as curvas  $\rho \times T$  nas figuras acima, observa-se que as mesmas apresentam formas bem distintas. A amostra AM1 apresenta uma transição bem estreita ( $\Delta T \approx 3$  K) com  $T_{co} \approx 93$  K, sendo este valor pouco afetado pela intensidade da corrente aplicada e, relativamente às amostras AM2 e AM3 apresenta resistividade elétrica menor na região normal. As amostras AM2 (2,5% Ce) e AM3 (5,0% Ce) apresentam largas transições com ( $\Delta T \approx 8$  K) e ( $\Delta T \approx 14$  K) respectivamente. O  $T_{co}$  é sensivelmente afetado pela intensidade da corrente elétrica aplicada, e suas resistividades elétricas na região normal são da mesma ordem de grandeza, porém maiores que a resistividade da amostra AM1.

A figura 4.12 é representativa das curvas  $d\rho/dT$  contra  $T$ , para as três amostras com corrente aplicada de 50 mA. Nesta figura é possível observar com detalhes a transição normal supercondutora nas amostras AM1, AM2 e AM3. As diferenças, já observadas nas curvas das figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 ficam muito mais evidentes quando se observa a figura 4.12.

FIGURA 4.12 – Derivada da resistividade  $d\rho/dT$  para as amostras AM1, AM2 e AM3 em função da temperatura para  $i = 50$  mA.



Fonte: A autora.

Medidas de resistividade elétrica em sistemas supercondutores do tipo  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  mostram que a transição de fase normal-supercondutora ocorre em duas etapas, efeito que é mais evidente nas curvas  $d\rho/dT$  contra  $T$ . Dentro deste modelo de transição supercondutora, o primeiro pico, em temperatura mais elevada, denominada transição de pareamento, corresponde à transição supercondutora dentro dos grãos, e o segundo pico, denominada transição de coerência, registra o estabelecimento de um estado supercondutor com coerência de longo alcance, obtido através da ativação das ligações fracas entre os grãos supercondutores, atingindo assim, o estado de resistência elétrica nula, definido pela temperatura  $T_{co}$ . A ocorrência dessa dupla transição é um comportamento intrínseco dos supercondutores granulares [71]. Na curva  $d\rho/dT$  contra  $T$ , correspondente a amostra AM1 é possível observar um comportamento um pouco diferente. Observa-se dois picos, um mais acentuado, que corresponde a temperatura de aproximadamente 94 K e um segundo pico com um leve arredondamento, muito próximo do outro, separados por um intervalo de temperatura menor que 1K. Os resultados apresentados acima mostram que a amostra AM1 ( $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ), apresenta um sutil desdobramento na transição de pareamento. Esse comportamento foi

também observado em amostras policristalinas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e em monocristais de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  [71]. Isto sugere que, nos sistemas  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , o raio iônico das terras raras influencia a transição de pareamento.

Na curva  $d\rho/dT$ , correspondente a amostra AM2, com 2,5% de Ce pode-se observar a transição em duas etapas. O pico mais acentuado representa o  $T_c$ , o qual se denomina de  $T_{P1}$  e o segundo pico abaixo de  $T_c$  se deve a transição de coerência, que está relacionada à granularidade do sistema. No caso da amostra AM3, com 5% de Ce tem-se a presença de dois picos  $T_{P1}$  e  $T_{P2}$  na região paracoerente, que pode ser explicado pela ocorrência de um desdobramento da transição de pareamento [72] provocado pela desordem estrutural induzida pela presença do Cério no composto [73]. Comportamento análogo a este foi observado em sistemas  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopados com Pr [74].

A transição de fase normal-supercondutora ocorre em um intervalo de temperaturas definido [ $T_c - T_{co}$ ], e a adição de Ce ao composto  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  afeta de forma significativa este intervalo de temperaturas. Os valores destes intervalos, resultantes das análises das curvas  $d\rho/dT$  contra  $T$ , são apresentados na tabela 4.4. Para a determinação dos valores, foi considerado como  $T_c$  a temperatura do primeiro pico e  $T_{co}$  o ponto onde  $d\rho/dT$  se anula.

TABELA 4.4 – Temperaturas  $T_c$ ,  $T_{co}$  e [ $T_c$ ,  $T_{co}$ ] para as amostras AM1, AM2 e AM3.

AMOSTRAS	$T_c$ ( $T_{P1}$ )	$T_{co}$	$T_c - T_{co}$
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	94	92	2
$(\text{Gd}_{0,975}\text{Ce}_{0,025})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	86	78	8
$(\text{Gd}_{0,950}\text{Ce}_{0,05})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	92	78	14

Fonte: A autora

A curva  $d\rho/dT$  contra  $T$ , correspondente a amostra AM3, na figura 4.12, revela um desdobramento da transição de pareamento, com a presença de dois picos, denominados  $T_{P1} \approx 92$  K e  $T_{P2} \approx 85$  K, que representam duas temperaturas críticas de pareamento. Esse comportamento é característico de sistemas granulares, conforme observado em outros compostos [34, 74].

Pode-se destacar três fatores que provocam a supressão do estado supercondutor: o estado de oxigenação do sistema, a intensidade da corrente elétrica aplicada e a adição de dopantes no sistema puro. Os elementos Pr e Ce provocam a supressão da supercondutividade, quando os mesmos são substituídos totalmente ou parcialmente no lugar

do RE nos sistemas  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [36,37]. Amostras policristalinas com bom acoplamento entre os grãos e nível de oxigenação otimizado ( $\delta \approx 6,95$ ), em geral, necessitam de estreitos intervalos de temperatura para completar a transição normal supercondutora e são pouco sensíveis a correntes elétricas aplicadas [75]. Nestes sistemas a transição em duas etapas é mascarada pelo bom acoplamento entre os grãos [76]. Os resultados observados para as amostras AM1, AM2 e AM3 são consistentes com outros trabalhos relatados na literatura [5, 6, 7].

## 4.2.2 - Análise das Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica

O excesso de condutividade na região acima de  $T_c$  se deve aos efeitos das flutuações termodinâmicas e pode ser obtido experimentalmente por meio da seguinte relação;

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R \quad (4.2)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade medida ( $1/\rho$ ) e  $\sigma_R$  é a condutividade regular. A condutividade regular  $\sigma_R$  é determinada a partir da extrapolação do comportamento linear apresentado pela resistividade em altas temperaturas ( $\sigma_R = 1/\rho_R$ ). O comportamento linear apresentado pela resistividade no estado normal é dado por;

$$\rho_R = \rho_0 + \frac{d\rho_R}{dT}T \quad (4.3)$$

Na equação 4.3, a inclinação da reta é dada pela derivada da resistividade em função da temperatura e o coeficiente linear da curva é representado por  $\rho_0$ , sendo ambas determinadas a partir do ajuste linear dos dados experimentais.

A análise dos resultados é feita a partir da suposição de que o excesso de condutividade diverge segundo uma lei de potência definida como

$$\Delta\sigma = A\varepsilon^{-\lambda} \quad (4.4)$$

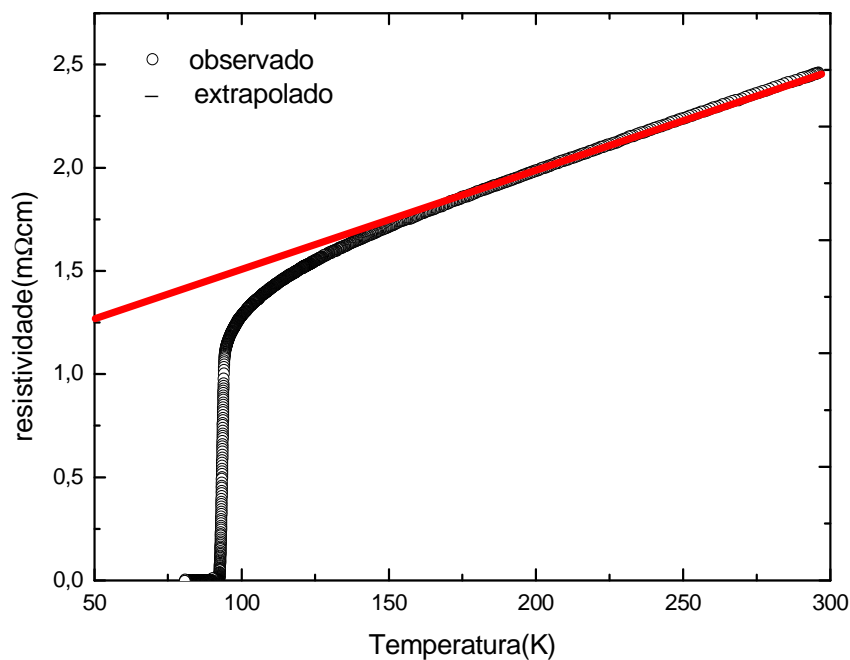


onde  $\varepsilon$  é a temperatura reduzida,  $A$  é uma constante e  $\lambda$  é o expoente crítico. O processo de análise dos resultados se baseia na determinação numérica da derivada logarítmica da paracondutividade em relação à temperatura. Deste modo, é definida a grandeza  $\chi_\sigma$ , dada por;

$$\chi_\sigma = -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma) \quad (4.5)$$

A Figura 4.13 ilustra o comportamento linear apresentado pela resistência e o ajuste linear que permite a determinação das constantes da eq. (4.3). O intervalo de temperatura utilizado no ajuste linear foi de 150 a 290 K.

FIGURA 4.13- Extrapolação do comportamento linear da resistividade em alta temperatura para amostra de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .



Fonte: A autora.

Substituindo as equações (4.4) em (4.5), obtém-se

$$\frac{1}{\chi_\sigma} = \frac{1}{\lambda} (T - T_c) \quad (4.6)$$

A equação (4.6) permite o ajuste linear das curvas  $\chi_\sigma^{-1}$  contra T. Neste ajuste a equação da reta fornece o inverso do expoente crítico, a interseção da reta com o eixo da temperatura pode fornecer o T<sub>c</sub>.

Uma vez que a resistividade é a quantidade medida experimentalmente, pode-se escrever:

$$\frac{d}{dT}(\Delta\sigma) = -\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dT} + \frac{1}{\rho_R^2} \frac{d\rho_R}{dT} \quad (4.7)$$

e dessa forma calcula-se numericamente a derivada logarítmica  $\chi_\sigma$ , por meio da expressão

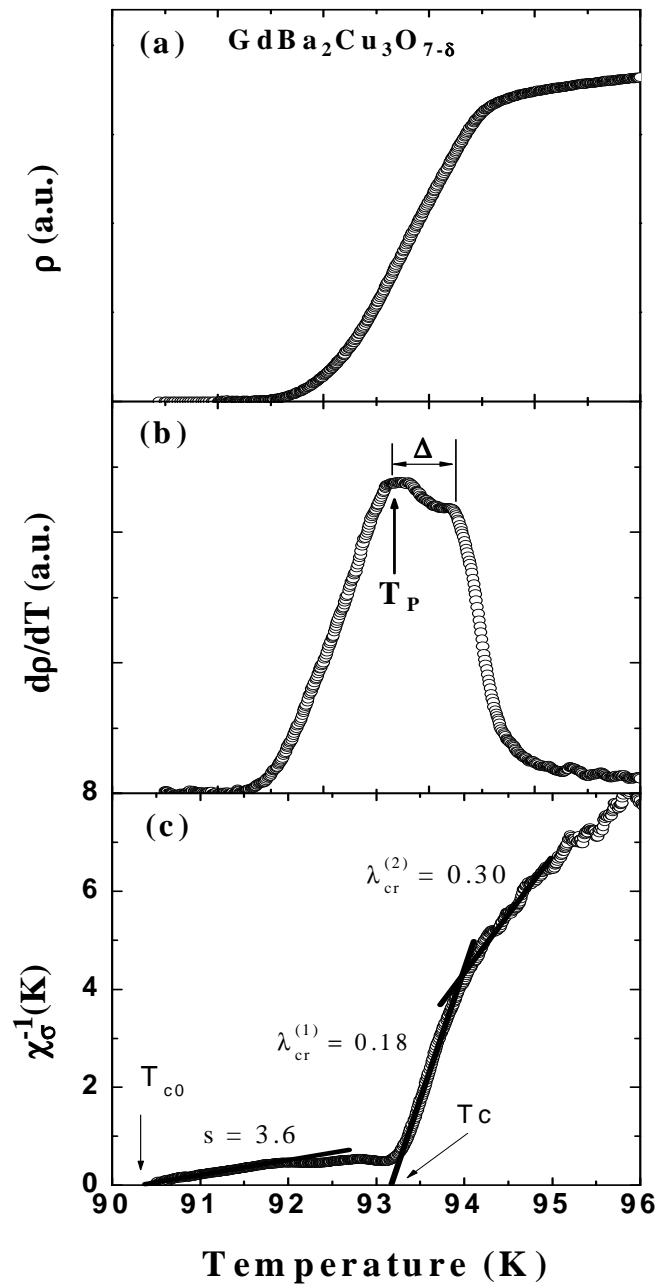
$$\chi_\sigma = \frac{\left( \frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dT} - \frac{1}{\rho_R^2} \frac{d\rho_R}{dT} \right)}{\left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_R} \right)} \quad (4.8)$$

A utilização desse método pode levar a incertezas em relação à extrapolação linear para a determinação da resistividade regular e em relação ao cálculo numérico da derivada  $d\rho/dT$ . Entretanto, a determinação da derivada nas proximidades de T<sub>c</sub> é mais precisa, pois a resistividade varia rapidamente em função da temperatura. Da mesma forma, as incertezas com relação ao processo de extrapolação são pequenas devido à grande diferença entre os termos  $\rho$  e  $\rho_R$  da equação (4.7), sendo o termo  $\rho_R$  pequeno em relação à  $\rho$ . Com o aumento da temperatura, a diferença entre os termos  $\rho$  e  $\rho_R$  são menores, assim, os erros tornam-se cada vez maiores.

### 4.3.3 – Flutuações Críticas e Gaussianas

Na figura 4.14 são apresentadas as curvas; (a)  $\rho \times T$ , (b)  $d\rho/dT \times T$  e (c)  $\chi_{\sigma}^{-1} \times T$  referentes a amostra  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (AM1).

FIGURA 4.14 - (a) transição resistiva normal-supercondutora em função da temperatura. b) Derivada da resistividade em função da temperatura. c) Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra AM1, para uma densidade de corrente de aproximadamente  $60 \text{ mA/cm}^2$ . A extrapolação da reta nos fornece os expoentes e também os valores de  $T_{c0}$  e  $T_c$ .

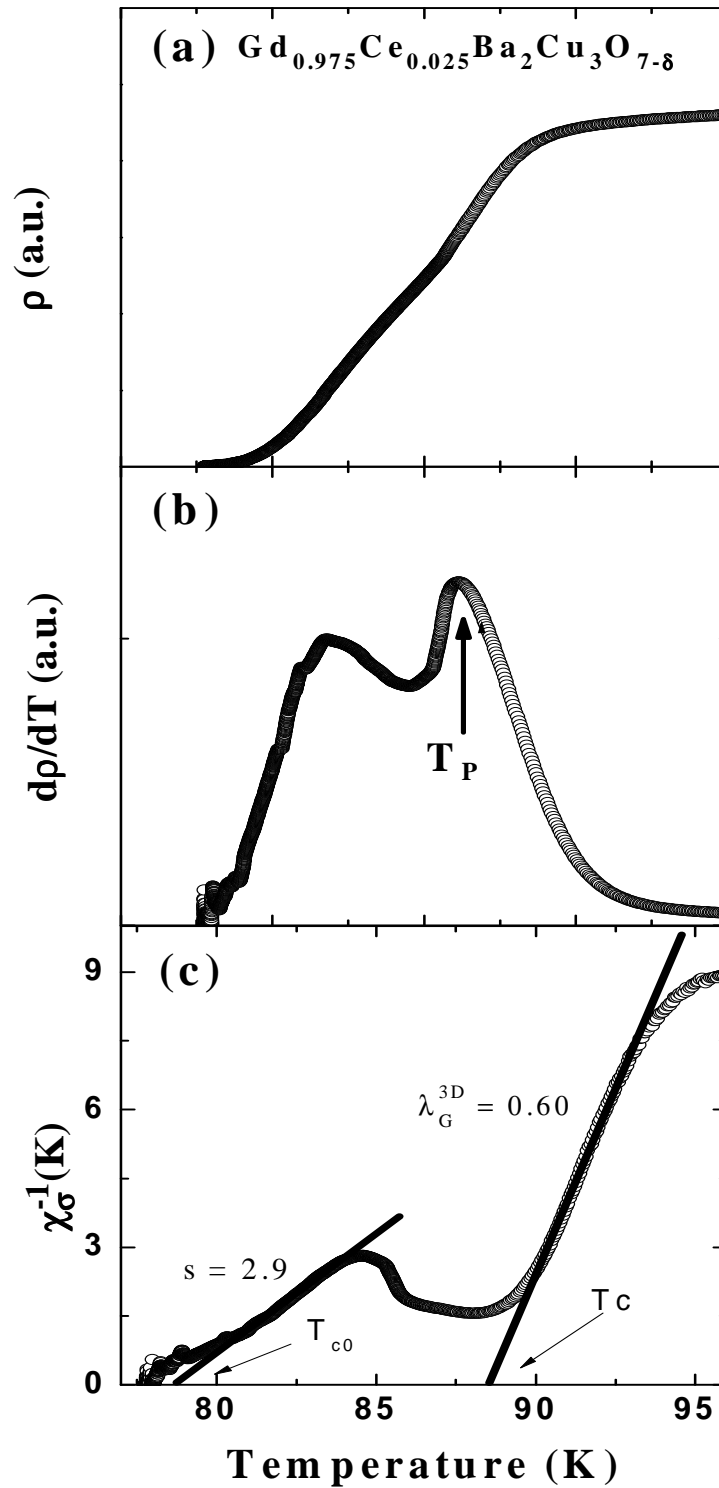


A figura 4.14 (a) é representativa da transição resistiva da amostra  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Analisando a figura 4.14(b), é possível observar a ocorrência de um sutil efeito próximo ao ponto de máximo da derivada da resistividade  $d\rho/dT$ . Este efeito é um indicativo do desdobramento da transição de pareamento em duas etapas. Este tipo de efeito é observado em sistemas REBCO dopados. Na figura 4.14(c) é apresentada a curva do inverso da derivada logarítmica  $\chi_\sigma^{-1}$  contra a temperatura e os ajustes lineares. Acima de  $T_p$  ( $T_c$ ), na região paracondutora, não foram observados expoentes gaussianos, entretanto foram determinados dois expoentes críticos  $\lambda_{cr}^2 = 0,30$ ,  $\lambda_{cr}^1 = 0,18$  na região imediatamente acima de  $T_p$ . O expoente crítico  $\lambda_{cr}^2 = 0,30$  corresponde ao expoente crítico previsto por Lobb [64], sendo compatível com o modelo 3D – XY [43]. Este expoente também foi observado no sistema policristalino de  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [56]. O expoente  $\lambda_{cr}^1 = 0,18$  é motivo de discussões, pois ainda não apresenta uma interpretação teórica consensual. Ele foi observado pela primeira vez por Costa e colaboradores em amostras policristalinas [71] e em monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [77]. Segundo a literatura [72, 77] este regime pode ser interpretado como um regime além do modelo 3D-XY, mas com uma dinâmica diferente. Outra explicação para a origem deste expoente foi proposta por Halperin et al [78], o qual sugere uma transição de pareamento fracamente de primeira ordem.

Nas proximidades de  $T_{co}$  foi determinado o expoente  $s = 3,6$ . Esse expoente revela a granularidade do sistema, sendo consistente com a ocorrência de uma transição de fase paracoerente-coerente em  $T_{co}$  e está de acordo com a classe de universalidade 3D-XY, com desordem relevante [57]. Este valor de expoente também é observado em outros sistemas policristalinos [56, 79, 80], e está associado à granularidade do sistema e apresenta valores entre 3 e 4.

Na figura 4.15 são apresentadas as curvas; (a)  $\rho \times T$ , (b)  $d\rho/dT \times T$  e (c)  $\chi_\sigma^{-1} \times T$  referentes a amostra  $\text{Gd}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (AM2).

FIGURA 4.15 - (a) transição resistiva normal-supercondutora em função da temperatura. b) Derivada da resistividade em função da temperatura. c) Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra AM2. A densidade de corrente aplicada foi de aproximadamente 60 mA/cm<sup>2</sup>. A extrapolação da reta nos fornece os expoentes e também os valores de  $T_{c0}$  e  $T_c$ .



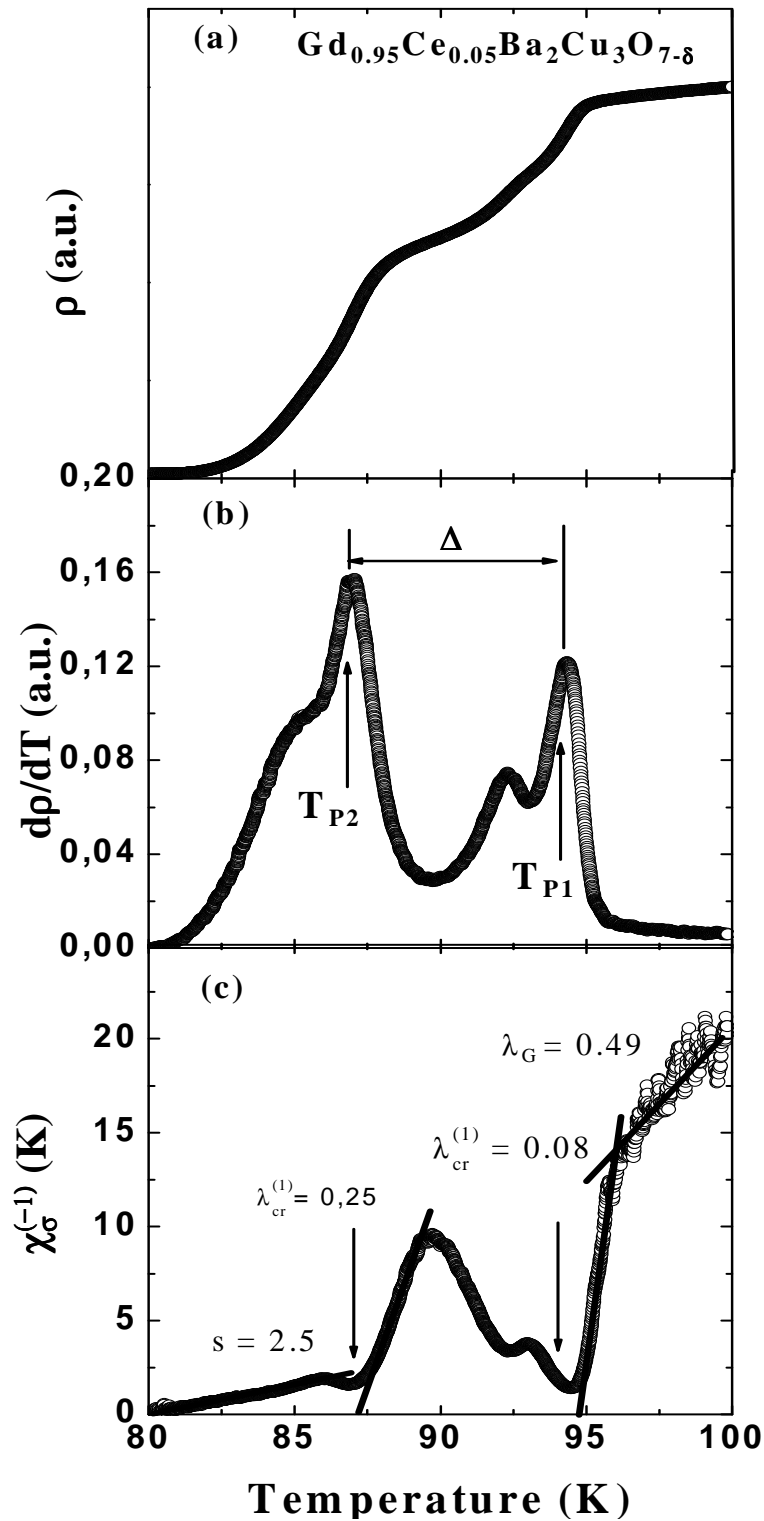
Fonte: A autora.

Na figura 4.15 (a) é apresentada a curva da transição resistiva obtida na amostra AM2,  $\text{Gd}_{0,975}\text{Ce}_{0,025}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , onde se observa uma sutil alteração no comportamento da curva de transição, relativamente a amostra AM1. Observando a curva da derivada da resistividade  $d\rho/dT$  apresentada na figura 4.15(b), foi possível constatar os efeitos provocados pela adição do Ce no sistema. Esta curva apresenta dois picos; o primeiro correspondente a transição de pareamento a uma temperatura de 86 K e o segundo pico está relacionado à granularidade do sistema. Esta observação, somente, confirma que a transição supercondutora ocorre em duas etapas, como na maioria dos sistemas granulares, porém, este duplo pico é bem mais evidente em amostras dopadas com Ce ou Pr, conforme pode ser também observado em outros sistemas policristalinos como  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [81],  $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [82] e  $\text{Tm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [83].

A partir da curva apresentada na figura 4.15(c), foram realizados os ajustes lineares para obtenção dos valores dos expoentes críticos e a caracterização dos diferentes regimes. Nesta análise foram determinados dois expoentes. Acima de  $T_c$ , obteve-se o expoente  $\lambda_G^{3D}=0,60$  correspondente a um expoente gaussiano tridimensional e que se encontra dentro das previsões da teoria de Aslamavov e Larkin [61]. Abaixo de  $T_c$ , nas proximidades  $T_{co}$ , observa-se o expoente crítico  $s = 2,9$ , o qual está relacionado à granularidade do sistema. Este expoente também foi observado em amostras policristalinas de  $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [82] e  $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [73].

Na figura 4.16 são apresentadas as curvas; (a)  $\rho \times T$ , (b)  $d\rho/dT \times T$  e (c)  $\chi_\sigma^{-1} \times T$  referentes a amostra  $\text{Gd}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (AM3). A figura 4.16(a) é representativa da transição resistiva da amostra AM3,  $\text{Gd}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , se observa uma acentuada mudança no comportamento da curva, quando comparada com as respectivas curvas das amostras AM1 e AM2.

FIGURA 4.16 - a) transição resistiva normal-supercondutora em função da temperatura. b) Derivada da resistividade em função da temperatura. c) Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra AM3. A densidade de corrente aplicada foi de aproximadamente  $60\text{mA}/\text{cm}^2$ . A extrapolação da reta nos fornece os expoentes.



Fonte: A autora.

Analisando a curva da derivada de resistividade  $dp/dT$  mostrada na figura 4.16(b) são observados detalhes da transição resistiva. Na transição de pareamento observam-se dois pontos de máximos, denominados de  $T_{P1}$  e  $T_{P2}$  que correspondem a aproximadamente 94,5 K e 86 K. Esse desdobramento na transição de pareamento possivelmente é provocado por uma separação de fases devido a desordem estrutural induzida pela presença do Ce [84]. Comportamento análogo foi observado em sistemas policristalinos dopados com Pr ou Ce [7, 82, 83, 85].

A partir da curva da derivada logarítmica, apresentada na figura 4.16(c), foram obtidos os valores dos expoentes críticos e caracterizados os diferentes regimes. Na região acima de  $T_{P1}$ , foi determinado um expoente gaussiano correspondente a um regime tridimensional das flutuações térmicas,  $\lambda_G = 0,49$  e um expoente crítico  $\lambda_{cr}^1 = 0,08$ . Acima de  $T_{P2}$ , foi determinado um expoente  $\lambda_{cr}^1 = 0,25$ , o qual não está previsto nos modelos teóricos conhecidos. Entretanto, este expoente, analogamente a interpretação dada ao expoente  $\lambda_{cr}^1 = 0,18$ , pode possivelmente ser interpretado como um regime além do regime 3D-XY [72]. Nas proximidades de  $T_{co}$ , região paracoerente, observou-se um expoente  $s = 2,5$ , relacionado à granularidade mesoscópica do sistema.

Na tabela 4.5 é apresentada uma síntese dos expoentes identificados nas análises dos resultados obtidos com as amostras AM1, AM2 e AM3.

TABELA 4.5: Expoentes identificados nos regimes de flutuações Gaussianas, genuinamente críticas e nos regimes de aproximação ao estado de resistência nula para as amostras AM1, AM2 e AM3.

Amostras	Flutuações Gaussianas -3D	Flutuações Críticas 3D - XY	Flutuações Críticas	Flutuações próximas ao $T_{co}$
<b>GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-<math>\delta</math></sub></b>	—	0,30	0,18	$s = 3,6$
<b>Gd<sub>0,975</sub>Ce<sub>0,025</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-<math>\delta</math></sub></b>	0,60	—	—	$s = 2,9$
<b>Gd<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-<math>\delta</math></sub></b>	0,49	—	0,25	$s = 2,5$
			0,08	

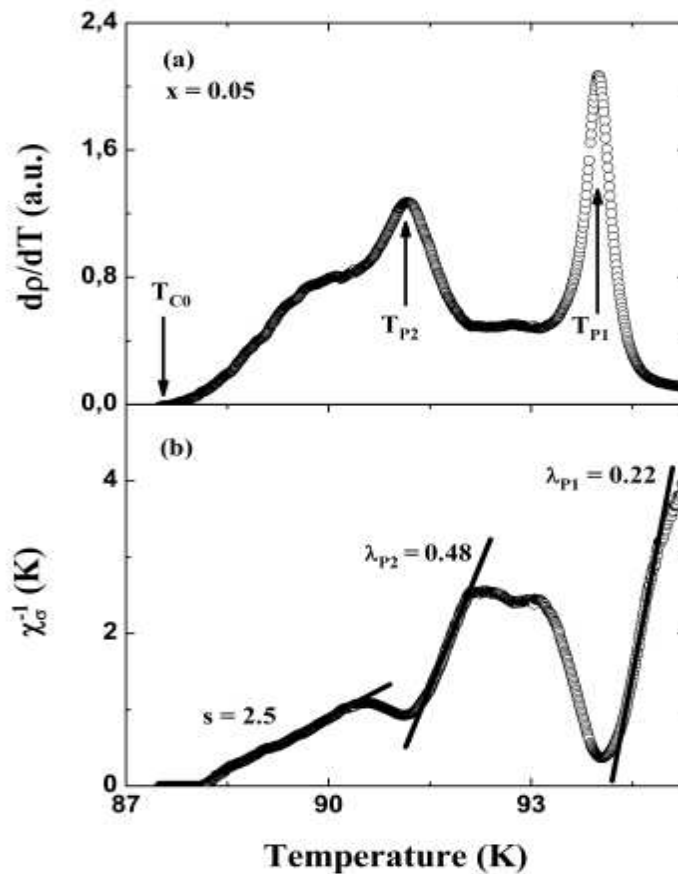
Fonte: A autora.

Analisando os resultados observa-se que somente a amostra com 5% de Ce apresenta desdobramento na transição de pareamento, onde aparecem duas temperaturas críticas  $T_{P1}$  e  $T_{P2}$ , possibilitando o cálculo dos respectivos expoentes críticos. Confrontando este resultado com os resultados encontrados na literatura, verifica-se que este comportamento também é observado em outros sistemas supercondutores REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  dopados com Ce e Pr. Entre



eles, o sistemas  $\text{Er}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (policristalino) [6], apresenta desdobramento na transição de pareamento para concentrações de 5 % e 10% de Ce. A figura 4.17 apresenta a curva representativa da derivada  $d\rho/dT$  e do inverso da derivada logarítmica  $\chi_\sigma^{-1}$  em função da temperatura para a amostra  $\text{Er}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (policristalina), na qual é possível observar um expoente gaussiano tridimensional entre  $T_{P1}$  e  $T_{P2}$ , um expoente crítico acima de  $T_{P2}$  e um expoente crítico próximo de  $T_{C0}$  relacionado a granularidade do sistema.

FIGURA 4.17 - Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_\sigma^{-1}$  em função da temperatura para a amostra  $\text{Er}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

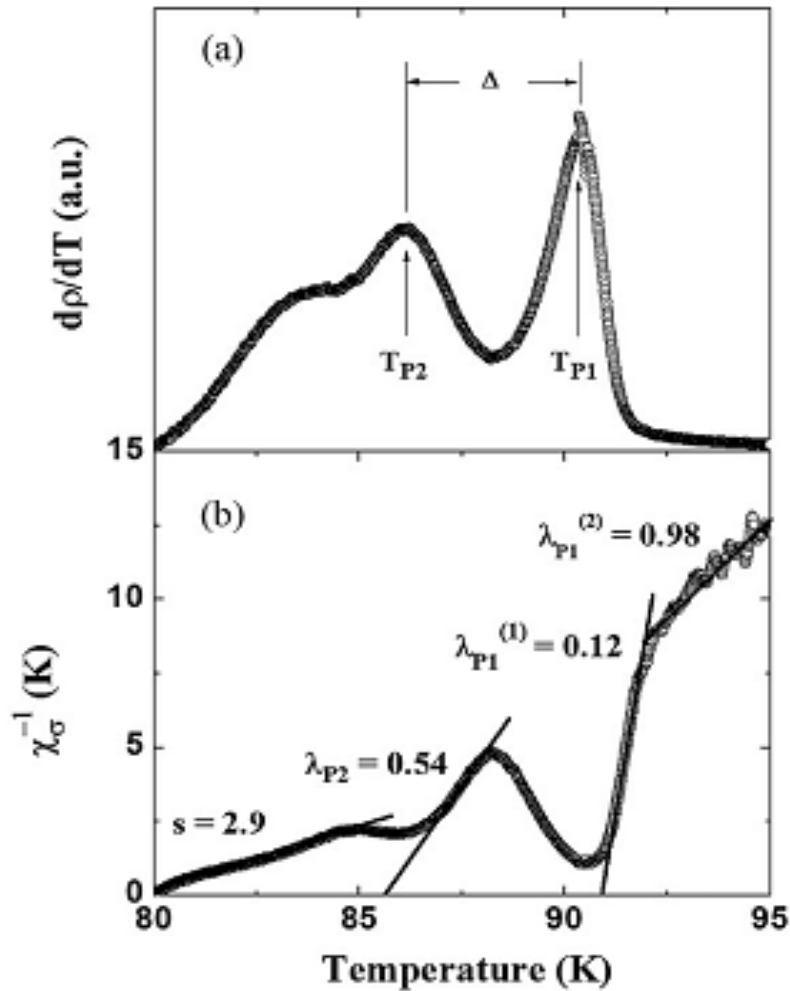


Fonte: OPATA, Y. A. et al Fluctuation-induced Conductivity of Polycrystalline  $\text{Er}_{1-x}\text{Ce}_x \text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor, **Modern Physics Letters B**, v. 25, n.20, p. 1651 – 1681, 2011.

O composto  $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (policristalino) [5], com 5 e 10 % de Ce também apresentam um comportamento semelhante. A figura 4.18 mostra a curva representativa da derivada  $d\rho/dT$  e do inverso da derivada logarítmica  $\chi_\sigma^{-1}$  em função da temperatura para o sistema  $\text{Y}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , o qual apresenta temperaturas críticas  $T_{P1}$  e  $T_{P2}$  com um intervalo de 5 K. Acima de  $T_{P1}$  é possível observar um expoente Gaussiano bidimensional e

um expoente genuinamente crítico. Entre  $T_{P1}$  e  $T_{P2}$  um expoente gaussiano tridimensional e nas proximidades de  $T_{Co}$  o expoente relacionado à transição paracoerente-coerente.

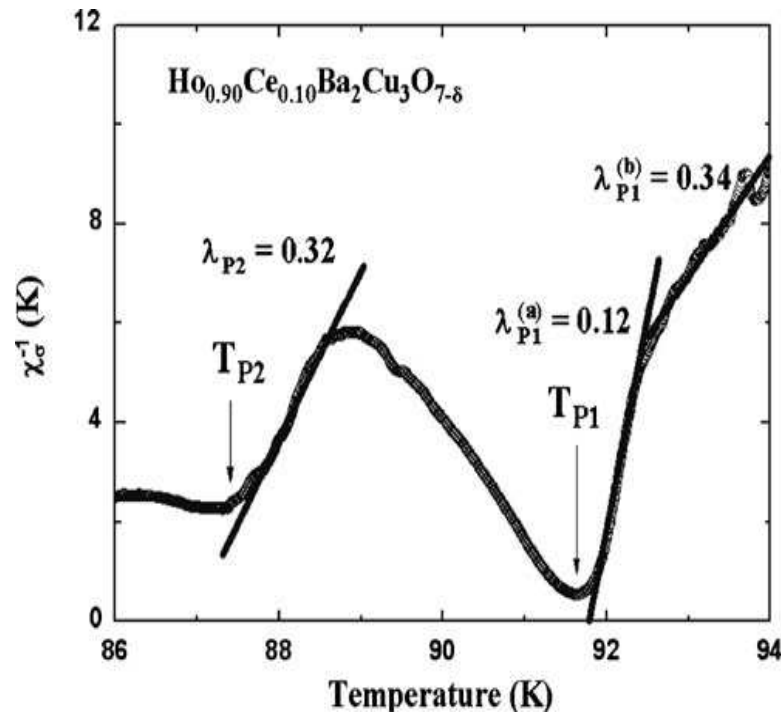
FIGURA 4.18 - Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_\sigma^{-1}$  em função da temperatura para a amostra  $Y_{0,95}Ce_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .



Fonte: FERREIRA, T. R. et al Fluctuation-induced conductivity of (Y- Ce)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  superconductor, **Phys. Status Solidi B**, 248, n.7, p. 1696 – 1701, Fev. 2011.

Observa-se também o desdobramento na transição de pareamento no composto  $Ho_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (policristalina) [7], com concentrações de 5 e 10 % de Ce. A figura 4.19 é a curva representativa do inverso da derivada logarítmica  $\chi_\sigma^{-1}$  em função da temperatura para a amostra  $Ho_{0,90}Ce_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , onde pode-se observar as temperaturas críticas  $T_{P1}$  e  $T_{P2}$  e somente expoentes críticos.

FIGURA 4.19 - Curva representativa do inverso da derivada logarítmica de  $\chi_\sigma^{-1}$  em função da temperatura para a amostra  $\text{Ho}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .



Fonte : 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 of Physics, v. 41, n. 1, p.1-5, mar/2011.

Além dos sistemas dopados com Ce, observa-se esse comportamento também em amostras policristalinas de  $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com 5% e 10 % de Pr [56],  $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [86] e  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [84].

## Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo experimental sistemático dos efeitos provocados pela adição de Ce no sistema supercondutor ( $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ). As amostras, com dopagens  $x=0,00, 0,025, 0,050$  e  $0,075$ , foram processadas por reação de estado sólido. A caracterização estrutural das amostras foi realizada com auxílio das técnicas de difração de raio X com refinamento Rietveld e de microscopia eletrônica de varredura. As análises da transição resistiva e das flutuações na condutividade elétrica foram feitas a partir das medidas de transporte eletrônico.

Sobre a caracterização estrutural das amostras, as principais conclusões foram as seguintes;

- a) O aumento da concentração de Ce no sistema ( $Gd_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) provoca uma redução nos parâmetros de rede.
- b) A adição do Ce provoca a formação de fases espúrias como  $BaCeO_3$ ,  $BaCuO_2$ ,  $BaCO_3$  e  $CuO$ , fases estas que podem contribuir para a depressão do estado supercondutor.

As principais conclusões sobre os resultados obtidos no estudo da transição resistiva e das flutuações na condutividade elétrica são resumidas abaixo:

- c) A transição resistiva é um processo em duas etapas, no qual a primeira, em temperatura mais elevada, corresponde à transição supercondutora dentro dos grãos (transição de pareamento), e a segunda registra o estabelecimento de um estado supercondutor com coerência de longo alcance, obtido através da ativação das ligações fracas entre os grãos supercondutores (transição de coerência).
- d) A forma detalhada da transição resistiva apresenta dependência com a concentração de cério.
- e) A adição do cério ao sistema  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  tende a acentuar este caráter da transição em duas etapas, com o aumento das ligações fracas devido à distribuição de Ce nos contornos de grãos.
- f) A adição do Ce ao sistema  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  induz a um desdobramento na transição de pareamento e a um decréscimo em  $T_{c0}$  com um conseqüente alargamento da transição supercondutora. Para concentrações de Ce acima

de 5%, os efeitos provocados pela adição do Ce conjugados com a limitação do criostato, não permitiram a observação da transição normal-supercondutora de forma completa.

- g) Na região paracondutora foi identificado um regime gaussiano tridimensional, somente para nas amostras dopadas com Ce.
- h) Nas regiões imediatas  $T_{P1}$  é observado um regime de flutuações genuinamente críticas o qual está em acordo com o modelo 3D-XY e um regime além do modelo 3D-XY, o qual pode evidenciar uma transição fracamente de primeira ordem.
- i) Na região de aproximação ao estado de resistência nula, os expoentes obtidos revelam um regime que está relacionado à granularidade do sistema.

## *Sugestões para Trabalhos Futuros*

Para uma melhor compreensão da dinâmica da transição normal supercondutor no sistema  $[\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]$ , alguns trabalhos adicionais são necessários, como por exemplo;

1. A utilização de diferentes tratamentos térmicos, durante o processamento das amostras, para verificar se o desdobramento na transição de pareamento depende exclusivamente da presença do Ce ou pode ser influenciado pelo tratamento térmico utilizado.
2. Um estudo das propriedades magnéticas do sistema com objetivo de averiguar a influência do Ce na corrente crítica, na linha de irreversibilidades magnéticas.
3. Uma análise comparativa com outros sistemas REBCO dopados com Ce com o objetivo de investigar a possível existência de um comportamento padrão do Ce nestes sistemas.

## ***Referências Bibliográficas***

- [1] – CHU, C.W. et al. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**. V.58, 908, 1987.
- [2] – SKAKLE, J. M. S. Crystal chemical substitutions and doping of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  and related superconductors, **Material Science and Engineering**, UK, p.1-10,1998.
- [3] – ZHOU, H et al Normal and superconducting state magnetic properties of  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compounds. **Physica C**, Amsterdam, v.152, n.4, p.321-328, june 1988.
- [4] – MOFAKHAM, S.; MAZAHERI, M.; AKHAVAN, M. Two-dimensional mechanism of electrical conductivity in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . **Journal of Physics: Condensed Matter**, Tehran, 20, p.1-5, August 2008.
- [5] – FERREIRA, T. R. et al Fluctuation-induced conductivity of  $(\text{Y}-\text{Ce})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor, **Phys. Status Solidi B**, v. 248, n.7, p. 1696 – 1701, Fev. 2011.
- [6] - OPATA, Y. A. et al Fluctuation-induced Conductivity of Polycrystalline  $\text{Er}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor, **Modern Physics Letters B**, v. 25, n. 20, p. 1651 – 1681, 2011.
- [7] - KURELO, A. R. et. al. Fluctuation-induced Conductivity of Polycrystalline  $(\text{Ho}-\text{Ce})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor. **Brazilian Journal of Physics**, v. 41, n. 1, p. 1-5, mar/2011.
- [8] – CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials**. Continental Press,World Scientific, Singapore, 249p. 1992.
- [9] – PUREUR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores, Parte I: Supercondutividade**, IF/UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- [10] – BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible High Tc Superconductivity in the La-Ba-Cu-O System. **Physica B – Condensado Matter**, V.64, 189, 1986.
- [11] – SHEAHEN, T. P. **Introduction to hight – temperature superconductivity**, Kluwer Academic Press, New York , 578p. 2002.

[12] – POOLE, JR, C. P; FARACH, H. A; CRESWICK, R. J. **Superconductivity**, Academic Press, California, 620p. 1995.

[13] CHEVREL, R.; SERGENT, M.; PRIGENT, J. Sur de Nouvelles phases Sulfurées Ternaires du Molybdine. **Journal of Solid State Chemistry**, New York, v.3, n.4, p. 515-519, Nov.1971.

[14] – PARINOV, I. A. **Microestruure and Properties of High – Temperature Superconductores**, Springer, New York, 588p. 2007.

[15] - FELNER, I. et al. Coexistence of magnetism and superconductivity in  $R_{1,4}Ce_{0,6}RuSr_2Cu_2O_{10-\gamma}$  ( R = Eu and Gd ), **Physical Review B**, Woodburg, v. 55, n. 6, p. R3374, Feb. 1997.

[16] – PRINGLE, D. et al. Oxygen isotope effects on the critical and Curie Temperatures and Raman Modes in the ferromagnetic Superconductor  $RuSr_2GdCu_2O_8$ . **Physical Review B**, Melville, v. 59, n. 18, p. R11679-R11682, May 1999.

[17] – PIMENTEL JR, J. L. **Efeito Hall Extraordinário no Supercondutor Magnético  $RuSr_2GdCu_2O_8$**  – Dissertação de Mestrado, IF/UFRGS, 2007.

[18] – BERNHARD, C. et al. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in hybrid ruthenate – cuprate compound  $RuSr_2GdCu_2O_8$  studied by muon spin rotation and dc magnetization. **Physical Review B**, Melville, v. 59, n. 21, p. 14099-14107, June 1999.

[19] – BERNHARD, C. et al. Evidence for a bulk meissner state in the ferromagnetic superconductor  $RuSr_2GdCu_2O_8$  from de magnetization. **Physical Review B**, Melville, v. 61, n. 22, p. R14960-R14963, June 2000.

[20] – NAGMATSU, J. et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride. **Nature**, 410, p. 63-64, March 2001.

[21] – BRANÍSIO, P.S. Introdução a Supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do  $MgB_2$ : Uma abordagem didática. **Rev. Bras. Ens. Física**, v. 23, 2001.

[22] – MIZUGUCHI, Y. et al. Superconductivity at 27K in tetragonal FeSe under high pressure, **Applied Physics Letters**, 93, 2008.



- [23] – JOHANNES, M. The iron age of superconductivity, **American Physical Society**, 1, 28, 2008.
- [24] – PATEL, U. et al. Growth and Superconductivity of FeSe<sub>x</sub> Crystals. **Materials Science Division**, Illinois, 2008.
- [25] – UDOMSAMUTHIRUN, P. et al. The New Superconductors of YBaCuO Materials, **J. Supercond. Nov. Magn.**: p. 1377- 1380, 2010.
- [26] – TAVANA, A.; AKHAVAN, M. How T<sub>c</sub> can GO above 100K in the YBCO family, **The european Physical Journal B**, p.1-5, 2009.
- [27] – ALIABADI, A.; FARACHI, Y. A.; AKHAVAN, M. A New Y- based HTSC with T<sub>c</sub> above 100K, **Article in Press, Physica C**, p.1-3, 2009.
- [28] – SACHDEV, S. **Quantum Phase Transitions**, Department of Physics, New Haven, USA, P.44, October 4, 2004.
- [29]- ARAUJO-MORREIRA et.al. O fascinante mundo dos materiais supercondutores, **Univerciência**, p. 39-48, dez. 2002.
- [30] – ROSE-INNES, A.C.; RHODERICK, E.H. **Introduction to Superconductivity**, 2<sup>a</sup> ed. Vol. 6, Pergamon Press, Oxford, 1978.
- [31] – KITTEL,C. **Introdução à Física do Estado Sólido**, 5<sup>a</sup> ed. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 294 p. 1978.
- [32] – DUBIEL, A. S. **Propriedades Mecânicas de Junções Supercondutoras de YBCO**, 2005, 91f. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, 2005.
- [33] – PUREUR, P.; OSTERMANN, F. **Supercondutividade – temas atuais de Física**. Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [34] – JURELO, A. R. **Efeitos de Flutuações Térmicas em Supercondutores de Alta Temperatura Crítica**. 172f. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 1998.
- [35] - MOURACHKINE, A. **Room – Temperature Superconductivity**. Cambridge International Science Publishing, 2004. 327p.

- [36] - BOURDILLON, A.; BOURDILLON TAN, N. X. **High Temperature Superconductors: Processing and Science**, San Diego, Academic Press, 288p. 1994,
- [37] - RAVEAU, B. et al. **Crystal Chemistry of High – Tc Superconducting Copper Oxides**, Berlin, Springer-Verlag, 330p. 1991,
- [38] – JENSEN, J; MACKINTOSH, A. R.; **Rare Earth Magnetism: Structure and Excitations**. H.C. Orsted Institute University of Copenhagen, 1991.
- [39] – ROMANO,C.S. **Estudo sistemático das propriedades estruturais e magnéticas de amostras policristalinas do sistema  $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$**  - Tese de Doutorado, UFSCar/São Carlos, 2009.
- [40] – LIYANAWADUGE, N. P. et. al. Inter- and Intra-granular Interactions of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , RE.: Eu, Gd, Ho and Er. **J. Supercond. Nov. Magn.** p. 1-6, Jan/2011.
- [41] – SILVA, M. G. **Assimetria no Gap dos Supercondutores em Altas Temperaturas**. 2009, 88f. Dissertação de Mestrado, UFAM, 2009.
- [42] – AZAMBUJA, P. **Processamento e Caracterização de compósitos Supercondutores  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$** .2008, 86f. Dissertação de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, 2008.
- [43] – DIAS, F. T. **Efeito Meissner Paramagnético e Magnetocondutividade em Supercondutores de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  – Texturizada**. Tese de Doutorado, IF/UFRGS, 2004.
- [44] – VIDALI, G. F. **Superconductivity the Next Revolution**, Cambridge, Cambridge University Press, 165p. 1993.
- [45] – BURNS, G. **High-Temperature Superconductivity: An Introduction**. Academic Press, Inc. California, 1972.
- [46] – TARASCON, J. M. et al. Structural and physical properties of the metal (M) substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$  perovskita. **Physical Review B**, New Jersey, v. 37, n. 13, p. 7458-7469, May 1988.
- [47] – PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor (Y- Er) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** , 2010, 147f. Dissertação de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, 2010.

- [48] – PUREUR, P. et al. Progress in high temperature superconductivity, **World Scientific**, 9, 137, 1988.
- [49] - ABRIKOSOV, A.A.; GOR'KOV, L.P. Contribution to the theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities, **Sov. Phys. JETP** 12, 1243, 1961.
- [50] – GUO-MENG, Z.; RUI-LAN, W.; ZI-WEN, D. Magnetism and superconductivity in  $\text{Ba}_2\text{GdCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . **Solid state communications**, oxford, v.65, n.11, p. 1395-1398, mar/1988.
- [51] – FONSECA, M. P. P. **Espalhamento de Mágnons por Pares de Vórtices de Sine – Gordon no Modelo XY Planar com Campo Magnético aplicado no Plano**. 72f. Tese de Mestrado, UFV, Viçosa, 2003.
- [52] – KADOWAKI, K. et.al. Coexistence of magnetism and high- $T_c$  superconductivity in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . **Physica B**, Amsterdam, v.145, n.3, p. 260-266, aug/1987.
- [53] – CHATTOPADHYAY, T. et.al. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Ordering in  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . **Journal de Physique**, France, v.49, n. 12, dec/1988.
- [54] – CICHETTO, JR. L. **Obtencao e Caracterizacao de Perovskitas Supercondutoras mono cristalinas do tipo  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopadas por Fe, Ni, Ga e Zn**. 2009, 190f (Dissertacao de Mestrado), UFscar, São Carlos, 2009.
- [55] – NAROZHNYI, N. V. Hall-effect studies of the  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  system Comparison with the results for  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  system. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 140-144, p. 1325-1326, Fev. 1995.
- [56] – LOPES, C. S. **Processamento, Caracterizacao e Estudo dos Fenômenos Críticos no Supercondutor  $(\text{Er,Gd})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2010, 118f, Dissertacao de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, 2010.
- [57] – VIEIRA, V. N. **Efeitos das Substituicoes Químicas na Irreversibilidade Magnética e Magnetocondutividade do Supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2004, 230f. Tese de Doutorado, IF/UFRGS, 2004.
- [58] - FABRIS F. W. **Efeitos de Ordenamento Chiral em Supercondutores e Sistemas Magnéticos Desordenados**. 2004, 176f. Tese de Doutorado, IF/UFRGS, 2004.

[59] - LANDAU, L. D. The theory of phase transformation. **Physics Z, Souwjet**, v. 11, p. 545-555, 1937.

[60] – GINZBURG, S. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity **Zh. Eksp. Teor. Fiz.** v. 20, p. 1064- 1082, 1950.

[61] - ASLAMAZOV, L.G.; LAKIN, A.I. Effect of fluctuations on the properties of a superconductor above the critical temperature. **Soviet Physics – Solid State**, New York, v.10, n. 4, p. 875-880, oct.1968.

[62] - CHAR, K.; KAPITULNIK, A. Fluctuation conductivity in inhomogeneous superconductors. **Zeitschrift fur Physik B**, Berlin, v. 72, n. 2, p. 253-259, Aug.1988.

[63] – FISHER, D. S.; FISHER, M. P. A.; HUSE, D. A. Thermal Fluctuations, quenched disorder, phase transitions and transport in type II superconductors. **Physical Review**, Woodbury, v. 43, n.1, p. 130-159, Jan. 1991.

[64] - LOBB, J. C. Critical fluctuations in high-Tc superconductors. **Physical Review B**, Woodburg, v. 36, n. 7, p. 3930-3932, sept. 1987.

[65] – PEYRAL, P. C.; HALPERIN, B. I.; Theory of dynamics critical phenomena. **Reviews of Modern Physics**, New York, v. 49, n. 3, p. 435-475, jul.1977.

[66] – MURAKAMI, M. **Melt Processed High- Temperature Superconductors**, World Scientific, Singapore, p. 361, 1992.

[67] - SOUSA, W. T. B. de. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos no Sistema Supercondutor HoPrBaCuO**. (Trabalho de Conclusão de Curso), UEPG, Ponta Grossa, 2008.

[68] - PATHAK, L. C. A Review on the synthesis of Y-Ba-Cu – Óxido powder. **Superconductors. Sci. Technol.** 18, p. 67- 89, 2005.

[69] - MURAKAMI, M. **Processing of bulk YBaCuO**. *Supercond. Sci. Techol.* **5**, p. 185-203, 1992.

[70] – SOH, D; FAN, Z. Study on YbBaCuO superconductor of Yb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – BaCO<sub>3</sub> – CuO system. **Physica C**, 337, p. 292-296, 2002.

- [71] - COSTA, R. M. et al. Splitting of the bulk resistive transition in high-Tc superconductores: evidence for unconventional pairing. **Physica C**, Amsterdam, v. 251, n. 1/2, p.175-182, sept. 1995.
- [72] - COSTA, R. M. **Flutuações na magnetocondutividade de supercondutores de alta temperatura crítica**. 1998. 149f. Tese de Doutorado em Física – Instituto de Física/UFRGS, Porto Alegre, 1998.
- [73] – JURELO, A. R. et al. Fluctuation Conductivity and Phase Separation in Polycrystalline  $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  Superconductores. **Springer Science**, v. 23, p. 247-252, Aug. 2009.
- [74] – BARROS, F. M. et al. Magnetoresistivity, fluctuation conductivity and magnetic irreversibility in compound: a case of split pairing transition. **Physica C**, v. 408-410, p. 632-633, Aug. 2004.
- [75] – SILVA, S. A. **Processamento e Caracterização de Amostras Supercondutoras utilizando o Concentrado de Xenotima**. 2007, 80f. Dissertação de Mestrado, UEPG, Ponta Grossa, 2007.
- [76] - PUREUR, P. et al. Resistive Transition and Fluctuations of the Conductivity in  $YBa_2Cu_3O_7$ ,  $EuBa_2Cu_3O_7$  and  $GdBa_2Cu_3O_7$ . Superconductors: Effects of Inhomogeneities. **Physica C**, p. 176, 357, 1991.
- [77] - COSTA, R. et al. Scaling beyond 3D-XY in the fluctuation conductivity of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . **Solid State Commun.**, v. 113, n. 1, p. 23–27, 1999.
- [78] – HALPERIN, B. I. et al. First-order phase transitions in superconductors and smectic-A liquid crystals. **Physical Review Letters**, New York, v. 32, n. 6, p. 292-295, Feb.,1974.
- [79] - PUREUR, P. et al. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . **Physical Review B**, v. 47, n. 17, p. 11420–11425, May 1993.
- [80] - JURELO, A. R. et al Coherence Transition in granular high temperature superconductors. **Physica C: Superconductivity**, 311(1-2): 133-139, 1999.
- [81] – JURELO, A. R. et al. Fluctuation Conductivity of Polycrystalline  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ , Superconductors. **Brazilian Journal of Physics**, v. 35, n. 3A, p.587-591, Sept.2005.

[82] – JURELO, A. R. et al. Analysis of Fluctuation Conductivity of Polycrystalline  $\text{Er}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Superconductors. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 4, p.667-672, Dec .2009.

[83] – OPATA, A. Y. et al. Fluctuations of the Conductivity in Granular  $\text{Tm}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Superconductor. **Modern Physics Letters B**, v. 25, n. 14, p.1203-1210, 2011.

[84] – BARROS, F. M. et al. Unconventional Superconducting Granularity of the  $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Compound. **Physical Review B**, v. 73, n. 9, p.1-6, 2006.

[85] – ROA-ROJAS, J. et al Fluctuation conductivity and the dynamical universality class of the superconducting transition in the high-Tc cuprates. **Physica C – Superconductivity**, v. 341- 348, p. 1911- 1912, Nov. 2000.

[86] – JURELO, A. R. et al Critical and Gaussian Conductivity Fluctuations in Granular of polycrystalline  $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor, **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, p. 1557 – 1939, 2010.