

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

YURI APARECIDO OPATA

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE FENÔMENOS CRÍTICOS
EM SISTEMAS SUPERCONDUTORES $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x} -$
 $[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$ TEXTURIZADOS**

**PONTA GROSSA
2014**

YURI APARECIDO OPATA

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE FENÔMENOS CRÍTICOS
EM SISTEMAS SUPERCONDUTORES $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x} -$
 $[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$ TEXTURIZADOS**

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 Júnior

**PONTA GROSSA
2014**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

O61

Opata, Yuri Aparecido

Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos em sistemas supercondutores $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x} [PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$ texturizados. /Yuri Aparecido Opata. Ponta Grossa, 2014.

139f.

Dissertação (Mestrado em Ciências , área de concentração Física),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr . Pedro Rodrigues Júnior

1. Método da semente. 2. Fenômenos críticos. 3. Compósitos. 4.
Praseodímio. I. Rodrigues Junior, Pedro. II. T.

CDD: 537.623

TERMO DE APROVAÇÃO

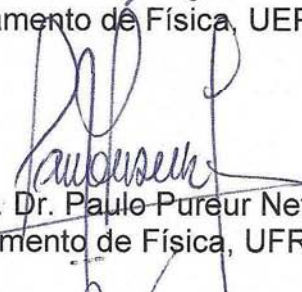
YURI APARECIDO OPATA


“PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE FENÔMENOS CRÍTICOS EM SISTEMAS SUPERCONDUTORES $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x}[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$ TEXTURIZADOS”

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 Junior
Departamento de Física, UEPG/PR.


Prof. Dr. Paulo Pureur Neto
Departamento de Física, UFRGS/RS


Dr. Gelson Biscaia de Souza – UEPG/PR
Departamento de Física, UEPG/PR

Ponta Grossa, 21 de março de 2014.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida e por nunca ter me abandonado ao longo dela.

Aos meus pais Odila e Ivo, que ao longo de toda a minha graduação e mestrado me apoiaram e deram todo o suporte que eu precisava.

Ao Professor Dr. Pedro Rodrigues Júnior, pela sua orientação e paciência para comigo, que sempre me atendeu e auxiliou durante todo o mestrado. Um obrigado especial!

Ao Professor Dr. Alcione Roberto Jurelo pelo apoio e auxílio durante o mestrado.

A Josecler da Conceição Kapp Lepinski por toda a ajuda desde de a iniciação científica júnior até agora, sempre disposta a ajudar.

Aos Professores Dr. Dante Homero Mosca Júnior e Dr. José Varalda da UFPR que realizaram, por diversas vezes, as medidas de magnetização.

Ao Professor Dr. Gelson Biscaia de Souza que auxiliou não só com os ensaios de indentação instrumentada, mas também com as imagens de MEV e análise dos dados. Agradeço também a técnica MSc. Sara Blunk que realizou as medidas no nanoindentador.

Ao Professor Dr. Carlos Mauricio Lepinski por disponibilizar o Laboratório de Propriedades Nanomecânicas (UFPR) para as medidas de indentação instrumentada.

Ao Professor Dr. Milton Domingos Michel que disponibilizou bastante de seu tempo me auxiliando nas imagens de MEV das indentações, visto a dificuldade em localizá-las.

Ao Professor Dr. Adilson Luiz Chinelatto que realizou as imagens de MEV e análises EDS das amostras, agradeço também pelas suas dicas.

Ao Professor Dr. Alexander Polasek pelas medidas de DTA realizadas no CEPTEL.

Ao doutorando Maurício A. Ribeiro que me deu grande auxílio com o refinamento Rietveld.

Ao doutorando Andre Assmann pela ajuda no entendimento dos resultados de indentação instrumentada.

Aos meus colegas de mestrado Silvio, Virginia e Talita, com os quais passei várias tardes, incluindo muitos feriados e finais de semana, estudando e resolvendo listas. Colegas que nunca esquecerei.

Aos colegas de laboratório e amigos Adriane, João Frederico, Lincoln, Simone e Thiago que sempre me ajudaram, seja com tarefas manuais ou mesmo com muitos problemas ou conselhos. E o mais importante de tudo, obrigado pelo companheirismo e amizade que levarei para a vida toda.

Agradeço também a uma pessoa muito especial para mim, ela pegou o bonde andando e já sentou na janela, meu amor Suelen que me apoiou em todos os momentos do mestrado, me aturando nas horas boas e ruins. Ti amo!

Fica um agradecimento especial a todas as pessoas que me ajudaram de alguma maneira.

"O que fazemos na vida ecoa pela eternidade."

Gladiator

Resumo

No presente trabalho é apresentado um estudo experimental das mudanças nas propriedades estruturais, elétricas, magnéticas e mecânicas, causadas pela substituição de Pr e $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nos sistemas $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-x} - [\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_x$ texturizados. As referidas amostras foram processadas pelo método da semente e caracterizadas por técnicas de difração de raios X, microscopia ótica e eletrônica, análise térmica diferencial, transporte eletrônico, medidas de magnetização e ensaios de indentação instrumentada. As propriedades das amostras foram avaliadas tanto na direção paralela ao plano ab como ao longo do plano $a(b)c$. Por meio dos difratogramas e das análises EDS foram identificadas às fases RE123, RE211, BaCeO_3 e BaCuO_2 . As imagens óticas e de MEV revelaram a presença de uma textura superficial nos planos ab . Foram identificadas diferentes temperaturas peritéticas para os compostos YPr123 e (Y-Pr)123, as quais diferiram também da do composto Y123. A adição de Pr não provocou um pequeno aumento no valor da dureza do plano $a(b)c$, enquanto, para o plano ab , foi observado uma redução na dureza. O módulo de elasticidade demonstrou-se anisotrópico, além de indicar que o Pr aumentou o valor de E no composto YPr123 para o plano $a(b)c$. O caráter anisotrópico foi observado também nas medidas de transporte eletrônico, tendo o plano $a(b)c$ apresentado valores de resistividade superiores aos do plano ab . Além disso, os resultados de transporte eletrônico mostraram que o Pr provocou uma redução em T_C , resultado semelhante foram obtidos nas medidas de ZFC-FCC. Para a amostra YPr123 observa-se que os valores de J_C são sensivelmente melhorados pelo acréscimo do Pr. Para o caso da amostra (Y-Pr)123, são observados valores de J_C inferiores, para baixos campos, ou iguais, para campos altos, aos obtidos para o composto Y123. Para avaliar como as flutuações térmicas influenciam a condutividade elétrica foram utilizadas as curvas de $d\rho/dT$ e $\chi_\sigma = -d(\ln\Delta\sigma)/dT$ contra temperatura. A partir da identificação de regimes lineares nas curvas de $\chi_\sigma^{-1} \times T$ foram determinados os valores dos expoentes críticos. Para a amostra Y123 foram observados apenas expoentes gaussianos, estáveis com a corrente, e relacionados a granularidade do sistema. Estes últimos se mostraram significativamente alterados para os valores de correntes utilizadas. Para a amostra YPr123, nas regiões com $T > T_C$, foram identificados comportamentos lineares com expoentes gaussianos e supercríticos, sendo estes últimos interpretados como sendo relacionados a uma transição fracamente de primeira ordem. Tais regimes demonstraram-se independentes da corrente aplicada. Com a aproximação da região de resistência nula foi identificado um regime relacionado a granularidade. Este mostrou-se sistematicamente alterado pela variação da corrente. A amostra (Y-Pr)123 apresentou comportamento distintos para as configurações $J // ab$ e $J // a(b)c$. Para o plano ab , foram identificados apenas regimes gaussianos e genuinamente críticos, estáveis para os valores de corrente utilizados. Para o plano $a(b)c$, observou-se que a transição supercondutora é dominada apenas por regimes gaussianos, o qual se mostra independente da corrente.

Palavras-chave: Método da semente, fenômenos críticos, composto, praseodímio.

Abstract

This work presents an experimental study of changes in structural, electrical, magnetic, and mechanical properties, caused by the substitution of Pr and PrBa₂Cu₃O_{7- δ} in the Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7- δ} and [YBa₂Cu₃O_{7- δ}]_{1-x} - [PrBa₂Cu₃O_{7- δ}]_x textured systems. These samples were processed by the seed method and characterized by techniques: X-ray diffraction, optical and electron microscopy, differential thermal analysis, electron transport, magnetization measures and instrumented indentation testing. The properties of samples were evaluated both in the direction parallel to the plane *ab* as along the plane *a(b)c*. Through the analysis of the XRD patterns and EDS were identified the phases RE123, RE211, BaCeO₃, and BaCuO₂. Optical and SEM images revealed the presence of a surface texture in the planes *ab*. Were found different peritectic temperatures for YPr123 and (Y-Pr)123 compounds, which also differ from the compound Y123. The addition of Pr has caused a small improvement in hardness value of the *a(b)c* plane, while for the *ab* plane a reduction in the value of hardness was observed. The elastic was shown anisotropic, and indicate that the improved value Pr and the compound YPr123 to the plane *a(b)c*. The character anisotropy was also observed in electronic transport measurements, with the *a(b)c* plane showed values of resistivity larger than *ab* plane. Besides that, the electronic transport measurements showed that the Pr caused a reduction in T_C , result this similar to obted in ZFC-FCC measurements. For YPr123 sample is observed that the values of J_C is significantly improved by the addition of Pr. In the case of the sample (Y-Pr)123, are observed J_C values lower, for lower fields, or equal, to high fields, than the obtained to compound Y123. To evaluate how thermal fluctuations influence the electrical conductivity, were used curves of $d\rho/dT$ and $\chi_\sigma = -d(\ln\Delta\sigma)/dT$ against temperature. From the identification of linear behavior on curves of $\chi_\sigma^{-1} \times T$ were determined the values of critical exponents. For Y123 sample only Gaussian exponents, with stable current, and related the granularity of the system were observed. The latter were significantly altered to the values of currents used. For YPr123 sample regions with $T > T_C$, linear behaviors were identified with Gaussian and supercritical exponents, the latter being interpreted as being related to a weakly first-order transition. Such schemes have shown to be independent of the applied current. With the approach of zero resistance region of a related scheme was identified granularity. This proved to be systematically changed by varying the current. The sample (Y-Pr)123 showed different behavior to the $J // ab$ and $J // a(b)c$ configurations. For the *ab* plane, were identified only schemes Gaussian and genuinely critical, stable for the current values used. For the plan *a(b)c*, it was found that the superconducting transition is dominated only by the Gaussian scheme, which shown independent of the current.

Key-words: Top Seed Melt Texturing, Critical Phenomena, composite, praseodymium.

Lista de Figuras

1.1	Dados experimentais obtidos para o mercúrio por H. Kamerlingh Onnes e Gilles Holst em 1911, mostrando a transição do estado resistivo para o estado supercondutor.	24
1.2	Evolução da temperatura crítica supercondutora desde a descoberta da supercondutividade. Os valores entre parênteses indicam os T_C 's referentes a cada composto.	25
1.3	Comportamento da resistência elétrica de um supercondutor e um não-supercondutor com a variação da Temperatura.	26
1.4	Diagrama de fases esquemático para um supercondutor do Tipo I. A linha em vermelho representa o limite entre o estado supercondutor e o normal. O valor de $H_C(0)$ equivale ao campo crítico em 0 K.	27
1.5	Rede de vórtices de Abriksov cujo arranjo de menor energia, como demonstrado por Kleiner e col. em 1964, é o triangular [7].	28
1.6	À esquerda: diagrama de fases para um supercondutor do Tipo II. À direita: (a) estado Meissner; (b) estado Misto ou de Vórtice; (c) estado Normal.	29
1.7	(a) representação do comportamento do calor específico eletrônico em função da temperatura. Nota-se que em T_c a curva apresenta uma anomalia. (b) medida do calor específico para o Alumínio no estado normal e supercondutor.	30
1.8	O campo magnético penetra numa pequena camada da superfície do supercondutor, denominada profundidade de penetração λ_L	31
1.9	Profundidade de Penetração λ_L e Comprimento de Coerências ξ na interface entre as regiões normal e supercondutora.	32
1.10	Esquema do comportamento dos campos críticos em função de κ . O valor $1/\sqrt{2}$ divide o sistema em dois grupos.	33
2.1	Estrutura cristalina do sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que pode se apresentar na forma tetragonal (a) ou ortorrômbica (b), sendo que apenas a ortorrômbica é supercondutora.	35
2.2	Difratogramas do sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, para RE = Er, Ho, Y, Gd e Eu. Verifica-se que o padrão de difração não é alterado significativamente com a mudança de RE, o que mostra que a estrutura permanece inalterada.	36
2.3	a) variação dos parâmetros de rede do sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em função do raio iônico de RE. No eixo vertical à esquerda são mostrados os valores dos parâmetros a , b e $c/3$, ao passo que no eixo à direita é indicado apenas a magnitude de c . b) Aumento do valor de T_C com o raio iônico do RE, onde observa-se um comportamento linear.	37

2.4	a) dependência de T_C com a concentração de oxigênio, expressado por δ , para a estequiometria $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. b) variação do número de oxidação do átomo de Cu, localizado nos planos de CuO_2 , contra a concentração x , no sistema $YBa_2Cu_3O_x$	39
2.5	(a) parâmetros de rede a , b e c para o composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em função de δ , obtidos por difração de nêutrons. Observa-se que, para $\delta > 0,65$, os valores de a e b assumem o mesmo valor, como também observado no quadro (b) para $T \approx 750$ °C, o que corresponde a mudança estrutural tetragonal-ortorrômbica. . .	39
2.6	Anisotropia apresentada pela resistividade do composto $YBa_2Cu_3O_{6,9}$. A curva tracejada (ρ_C^*) mostra um comportamento semicondutor acima de T_C , referente a uma amostra pobre em oxigênio.	40
2.7	Variação dos parâmetros de rede para o composto $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, em função da concentração de oxigênio, obtidos por difração de raios X e de nêutrons. Observa-se que o ponto de separação das fases tetragonal e ortorrômbica é de aproximadamente 6,6.	41
2.8	Medida da resistência elétrica, normalizada em $T = 250$ K, realizada em amostras policristalinas de $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ em função da temperatura, para diversas concentrações de Pr. Em destaque, no canto inferior, as curvas para $x = 0,575$ e $0,6$	42
2.9	a) Transição resistiva medida em amostras policristalinas de $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-y} - [PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_y$, para vários valores de dopagem (indicado por y), no qual nota-se claramente a presença de duas transições. O valor de ρ é normalizado em $T = 130$ K. b) Medida referente à $y = 0,4$, onde as duas transições resistivas, em T_{C1} e T_{C2} , ficam evidentes. Enquanto T_{C1} não demonstra alterações com o aumento de y , o valor de T_{C2} é drasticamente reduzido.	43
2.10	Comparação entre as temperaturas de resistência nula (T_0) obtidas para os sistemas $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-y} - [PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_y$ e $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, demonstrando uma boa concordância, com exceção a concentração de $y = 0,55$	44
2.11	a) difratômetros de raios X obtidos em amostras policristalinas de $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $Y(Pr_xBa_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$. A mudança de Pr_Y para Pr_{Ba} causa apenas sutis diferenças nos picos $2\theta \approx 60^\circ$ e 75° dos difratogramas. b) medidas da resistividade elétrica, em função da temperatura, mostrando que a supressão do estado supercondutor é maior quando Pr_{Ba} que para Pr_Y . Em destaque no canto esquerdo superior a dependência de T_c com a concentração de Pr.	45
2.12	Medida da susceptibilidade magnética contra temperatura, realizada em amostra policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, para $x = 0,35$ e $0,5$, na presença de campo magnético externo. Os valores 1, 10, 20 e 30 se referem aos campos 0,1, 1, 2 e 3 Oe, respectivamente. Fica evidente que a amostra com $x = 0,5$ é muito mais sensível ao aumento do campo do que para $x = 0,35$	46
2.13	a) representação dos dois grupos de caminhos, onde os quadrados claros representam as celas unitárias de YBCO e os escuros as de PrBCO; b) representação do caso onde uma cela unitária de YBCO é cercada por quatro de PrBCO (Y-4Pr) e vice-versa (Pr-4Y); c) visão perpendicular aos planos de CuO_2 . Os quadros representam um sistema de 30×30 , com $x = 0,35$, $0,52$ e $0,56$ organizados da esquerda para a direita, respectivamente.	47

3.1	Medida da resistividade elétrica contra temperatura, realizada em uma amostra policristalina de $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Observa-se que na região pouco acima de T_C a curva de resistividade foge do comportamento linear, apresentando um "arredondamento"seguido de uma redução gradual no valor da resistividade. . .	50
3.2	À esquerda é mostrada a transição resistiva ($\rho \times T$) para uma amostra supercondutora policristalina, a qual pode ser dividida em três regiões: I - paracondutora ($T > T_C$), II - paracoerente ($T_{C0} < T < T_C$) e III - coerente ($T < T_{C0}$). Os círculos à direita representam, através das setas em azul, as amplitudes ($ \psi(\vec{r}) $) e as fases ($\phi(\vec{r})$) do parâmetro de ordem de cada grão, referente a cada região da transição. Para $T > T_C$, tanto a amplitude (tamanho das setas) quanto a fase (direção) estão aleatoriamente distribuídos entre os grãos. Em $T_{C0} < T < T_C$, a amplitude para todos os grãos assume um valor único, enquanto que, para $T < T_{C0}$, tanto $ \psi(\vec{r}) $ como $\phi(\vec{r})$ não variam mais. As regiões em vermelho indicam as ligações fracas entre os grãos.	51
3.3	(a) transição resistiva para uma amostra policristalina de $\text{Tm}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde várias densidades de corrente foram aplicadas; (b) respectivas derivadas da resistividade em função da temperatura, onde se observa a presença de dois picos, sendo que o primeiro, equivalente a T_C , é estável com a variação de J . No entanto, o segundo é fortemente alterado.	52
3.4	Esquema ilustrativo das interpretações dadas as contribuições de Aslamasov-Larkin. (a) a supercondutividade se estabelece ao longo de linhas; (b) planos formados pela interação dos caminhos unidimensionais; (c) estabilização da supercondutividade num volume, devido a comunicação entre os planos supercondutores.	54
3.5	À esquerda é mostrado como se dá a interação entre o campo (em azul), gerado pela corrente de transporte (\vec{J}_T), e as supercorrentes (movimentando-se com velocidade \vec{v}), as quais circundam cada vórtice (em vermelho). À direita, movimento de deriva (\vec{v}_d) da rede de vórtices devido à aplicação de um corrente na amostra.	57
3.6	(a) distribuição de campo e densidade de corrente no interior de uma lâmina supercondutora, de espessura D , gerados a partir do processo de magnetização. O campo H^* se refere ao valor no qual o <i>front</i> de fluxo atinge o centro da lâmina. (b) e (c) representam os perfis gerados no processo de desmagnetização da amostra, onde, no quadro (c), o campo é reduzido gradualmente à zero em (2) e invertido em (1). Os quadros (b) e (c) fazem parte do mesmo gráfico, como em (a), mas foram separados para melhor visualização. Nota-se que, mesmo com $H = 0$ em (c), resta fluxo magnético aprisionado no interior da amostra. . .	60
3.7	Representação esquemática de um ciclo de histerese ($M \times H$), com J_C constante (modelo de Bean), onde M^+ e M^- são as magnetizações de saturação do sistema. . .	61
3.8	Curva da tensão aplicada σ , dada em N/m^2 , como função da deformação ϵ registrada no material, expressa em porcentagem.	63
3.9	Representação esquemática da seção de teste durante o processo de carregamento e descarregamento. Nesta, h_f é a profundidade residual e h_e a profundidade devida à recuperação elástica.	65

3.10	Ilustração esquemática do ciclo de carregamento e descarregamento, obtido pela indentação instrumentada. Pode-se perceber que, no carregamento, a amostra sofre uma deformação elástica e também plástica, visto que, no descarregamento, a curva se desloca de uma profundidade h_f da posição inicial. O parâmetro S representa a rigidez elástica de contato, obtida pela inclinação nos primeiros estágios da curva de descarregamento, enquanto a barra indicada por h_c (profundidade de contato) fornece os seus possíveis valores.	66
4.1	Ciclo térmico de tratamento utilizado na calcinação das misturas precursoras das fases $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $Y_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os valores 880, 900 e 920 °C indicam as respectivas temperaturas utilizadas nas calcinações, sendo cada tratamento interpolado por uma maceração.	69
4.2	Esquema do processamento empregue na produção das amostras supercondutoras, cuja descrição detalhada encontra-se no texto.	71
4.3	Ciclo térmico seguido para produzir os monocristais de N123/Nd422.	72
4.4	Diagrama de fases pseudobinário para o composto YBCO, dado em função da composição e da temperatura. A letra L indica a fase no estado líquido, enquanto 211 e 123 representam as fases sólidas. Em torno da temperatura de 1000 °C encontra-se denotada, por uma área cinza, a região onde ocorre a formação da fase Y123.	74
4.5	Esquema ilustrativo do processo de texturização pelo método da semente. Neste, os compostos RE123 e RE211 são aquecidos acima da temperatura de fusão da fase RE123 e, em seguida, o sistema é resfriado lentamente para favorecer o crescimento do monodomínio. Os índices "S" e "L" indicam as fase sólida e líquida, respectivamente.	75
4.6	Tratamento térmico de sinterização e texturização submetido às amostras produzidas. As temperaturas mostradas são referentes às respectivas fases indicadas.	76
4.7	a) foto da superfície de uma amostra texturizada, onde no centro encontra-se o ponto onde foi depositada a semente; b) esquema das frentes de texturização referentes à vista superior da amostra, como no caso da imagem em (a); c) frentes de crescimento vistas pela área de seção transversal da amostra.	76
4.8	Tratamento térmico para estabilização da fase ortorrômbica.	77
4.9	Amostra preparada para aplicação da técnica das quatro pontas. Os fios a , b , c e d fazem a ligação entre os contatos de prata (em branco) e o equipamento de medidas, sendo que, através de a e d , é aplicada uma corrente elétrica e em b e c é medida a queda de potencial resultante.	78
4.10	Diagrama de blocos simplificado do sistema utilizado nas medidas de transporte eletrônico.	80
4.11	Diagrama de blocos do circuito elétrico do resistômetro diferencial.	81
4.12	Ilustração do painel frontal do resistômetro diferencial.	82
4.13	Ilustração do sistema geral utilizado nas medidas de transporte eletrônico, constituído basicamente por um criostato, a cana de medidas, o resistômetro diferencial, multímetros e um computador para aquisição e processamento dos dados experimentais.	83
5.1	Difratogramas referentes às amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. O pico mais intenso foi normalizado em 1000 contagens por segundo.	88

5.2	Difratogramas de raios X obtidos para cada amostra, juntamente aos respectivos resultados obtidos por refinamento Rietveld. No lado direito inferior encontram-se indicadas as fases referentes a cada conjunto de planos de Bragg, indicados pelas barras verticais.	89
5.3	Imagens obtidas por microscopia ótica das superfícies polidas paralelamente aos planos ab e $a(b)c$, representadas nos quadros (a/b/c) e (d/e/f), respectivamente. O aumento utilizado foi de 200 vezes.	91
5.4	Imagens obtidas por microscopia eletrônica das superfícies polidas paralelamente aos planos ab e $a(b)c$, representadas nos quadros (a/c/e) e (b/d/f), respectivamente. O aumento utilizado foi de 800 vezes.	92
5.5	Microscopia eletrônica obtidas das superfícies polidas das amostras. Os quadros (a/b/c) referem-se aos planos ab das amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, respectivamente, enquanto (d) foi obtido sobre o plano $a(b)c$ da amostra (Y-Pr)123. O aumento utilizado foi de 3000 vezes para todas as imagens. Microanálises por energia dispersiva foram feitas em diferentes regiões das amostras, com as fases encontradas indicadas pelas setas. Os resultados obtidos nas regiões nomeadas: "Fase 1 e 2" são apresentados na Figura 5.6.	93
5.6	Espectros de energia obtidos a partir de micro-análises por energia dispersiva, referentes às fases indicadas na Figura 5.5.	94
5.7	Resultados das análises térmicas, obtidas para as amostras YPr123 e (Y-Pr)123, cujos resultados encontram-se relacionados no eixo à esquerda e direita, respectivamente.	95
5.8	Conjunto de indentações realizadas sobre a superfícies $a(b)c$, referentes às amostras YPr123. Cada indentações encontra-se destacada por um círculo branco. As imagens foram obtidas por microscopia ótica, com aumento de 200 vezes. . . .	96
5.9	À esquerda são mostradas as imagens, obtidas por microscopia eletrônica com elétrons secundários, das impressões produzidas pelo indentador, sobre os planos ab e $a(b)c$, referentes a amostra Y123. Os ciclos de carregamento-descarregamento, ao qual o teste foi submetido, encontram-se nos gráficos de carga (mN) contra profundidade de contato (nm), à direita.	97
5.10	À esquerda são mostradas as imagens, obtidas por microscopia eletrônica com elétrons secundários, das impressões produzidas pelo indentador, sobre os planos ab e $a(b)c$, referentes a amostra YPr123. Os ciclos de carregamento-descarregamento, ao qual o teste foi submetido, encontram-se nos gráficos de carga (mN) contra profundidade de contato (nm), à direita.	98
5.11	Comportamento da dureza com a profundidade de contato, para os planos ab e $a(b)c$ das amostras Y123 e YPr123.	99
5.12	Módulo de elasticidade (E) em função da profundidade de contato, obtida para os planos ab e $a(b)c$ das amostras estudadas.	100
5.13	Variação da resistividade elétrica, como função da temperatura, para as amostras Y123 (a/b), YPr123 (c/d) e (Y-Pr)123 (e/f), realizadas em campo nulo. As curvas à esquerda mostram o comportamento resistivo entre 77 e 300 K, evidenciando a anisotropia dos sistemas estudados. A região nas proximidades da transição supercondutora é indicada nos quadros (b/d/f), com ρ_{ab} expresso no eixo y à esquerda e $\rho_{a(b)c}$ à direita. As referidas medidas foram obtidas utilizando uma corrente de 10 mA, aplicada paralelamente aos planos ab e $a(b)c$, com a aquisição de dados sendo feita com resfriamento das amostras.	102

5.14	Comparação entre as medidas de resistividade elétrica e $d\rho/dT$, em função da temperatura, para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. A corrente de indução utilizada foi de 10 mA, aplicada paralelamente aos planos ab . As curvas de ρ e $d\rho/dT$ foram normalizadas em 100 K e no valor de T_P , respectivamente, para efeito de comparação. Os valores de T_P e T_{C0} , indicados pelas setas, se referem às temperaturas de pico e de resistência nula, respectivamente.	103
5.15	Comparação entre as medidas de resistividade elétrica e $d\rho/dT$, em função da temperatura, para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. A corrente de indução utilizada foi de 10 mA, aplicada paralelamente aos planos $a(b)c$. As curvas de ρ e $d\rho/dT$ foram normalizadas em 100 K e no valor de T_P , respectivamente, para efeito de comparação. Os valores de T_P e T_{C0} , indicados pelas setas, se referem às temperaturas de pico e de resistência nula, respectivamente.	104
5.16	Curvas de resistividade e $d\rho/dT$ medidas em função da temperatura. Os resultados são referentes a amostra Y123, para $i = 5, 10, 15$ e 50 mA, aplicadas paralelamente aos planos ab - quadros à esquerda - e $a(b)c$ - gráficos à direita. .	106
5.17	Curvas de resistividade e $d\rho/dT$ medidas em função da temperatura. Os resultados são referentes a amostra YPr123, para $i = 5, 10, 15$ e 50 mA, aplicadas paralelamente aos planos ab - quadros à esquerda - e $a(b)c$ - gráficos à direita. .	106
5.18	Curvas de resistividade e $d\rho/dT$ medidas em função da temperatura. Os resultados são referentes a amostra (Y-Pr)123, para $i = 5, 10, 15$ e 50 mA, aplicadas paralelamente aos planos ab - quadros à esquerda - e $a(b)c$ - gráficos à direita. .	107
5.19	Medidas de ZFC-FCC realizadas nas amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, com campo magnético de 20 Oe, sendo: (a) $H // ab$ e (b) $H // a(b)c$	108
5.20	Curvas de ZFC ajustadas próximas as regiões de transição magnéticas, com (a) $H // ab$; (b) $H // a(b)c$. Encontra-se indicado nos gráficos, por meio de setas, os valores de T_C^{Mag}	108
5.21	Comparação entre as curvas de resistividade elétrica e magnetização, medidas em função da temperatura, organizadas em: (a) $J//H//ab$; (b) $J//H//a(b)c$. Os dados referentes à resistividade, expressos no eixo y da esquerda, foram normalizados em 100 K para fins de comparação. Os valores de magnetização encontram-se relacionados no eixo das ordenadas à direita, sendo os T_C^{Mag} , encontrados nestas medidas, indicados pelas linhas tracejadas verticais. Por meio dos gráficos pode-se identificar um padrão entre as curvas, o que mostra a consistência entre as medidas.	110
5.22	Ciclo de histerese magnética para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, obtidos com $H // a(b)c$, sendo as medidas realizadas em 15 K.	111
5.23	Densidade de corrente crítica (J_C) como função do campo magnético, aplicado paralelamente ao plano $a(b)c$. Os valores foram calculados a partir do ciclo de histerese utilizando o modelo de Bean.	112
5.24	Extrapolação da resistividade regular ρ_R para a amostra Y123, com $J // ab$	113
5.25	Gráficos de χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra Y123, com correntes de 5 mA (a) e 50 mA (b).	115
5.26	Variação de χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra (Y-Pr)123, com correntes de 15 mA (a) e 50 mA (b).	117
5.27	Curvas de χ_σ^{-1} em função da temperatura, obtidas para a amostra YPr123, com corrente de 10 mA (a) e 50 mA (b). No quadro (b) encontra-se destacada a região próxima a temperatura de resistência nula T_{C0}	118

5.28	Varição de χ_{σ}^{-1} em função da temperatura para a amostra Y123, com correntes de 5 mA (a) e 50 mA (b).	120
5.29	Varição de χ_{σ}^{-1} em função da temperatura para a amostra (Y-Pr)123, com correntes de 5 mA (a) e 50 mA (b).	121

Lista de Tabelas

1.1	Valores de T_C , λ_L , ξ e κ para alguns elemento e compósitos supercondutores.	33
4.1	Parâmetros utilizados no processo de texturização sendo: T_M a temperatura de fusão, e T_i e T_f as temperaturas de início e fim da janela de crescimento, respectivamente.	74
5.1	Parâmetros de rede e volume obtidos para a amostra Y123 pelo método de Rietveld.	90
5.2	Parâmetros de rede e volume obtidos para a amostra YPr123 pelo método de Rietveld.	90
5.3	Parâmetros de rede e volume obtidos para a amostra (Y-Pr)123 pelo método de Rietveld.	90
5.4	Valores da dureza (H) e do módulo elástico (E) encontrados para as amostras Y123 e YPr123, planos ab e $a(b)c$, os quais são obtidos considerando o valor do último ponto do gráfico.	100
5.5	Valores encontrados para a temperatura de pico (T_P) e T_{C0} , sendo este último a temperatura de resistência nula do sistema.	105
5.6	Temperatura de transição magnética, obtida a partir das medidas de ZFC.	109
5.7	Expoentes gaussianos (λ_G), críticos (λ_{CR}), supercríticos (λ_{SC}) e relacionados à granularidade (s), observados nas amostras Y123, (Y-Pr)123 e YPr123, para as correntes de 5, 10, 15 e 50 mA. Os asteriscos indicam os regimes que não foram observados.	119
5.8	Expoente gaussianos (λ_G) e relacionados à granularidade (s), observados nas amostras Y123 e (Y-Pr)123, para as correntes de 5, 10, 15 e 50 mA. Os asteriscos indicam os regimes que não foram observados.	122
5.9	Valores de T_C e T_{C0} determinados a partir do estudo das flutuações térmicas, T_P e T_{C0}^o obtidas pelas curvas de $d\rho/dT$ para $i = 10$ mA e T_C^{Mag} encontrada pelas medidas de ZFC para um campo de 20 Oe. Todas as temperaturas são dadas em Kelvin.	122

Lista de Abreviaturas e Siglas

AL	Contribuição de Azlamazov e Larkin.
BCS	Teoria microscópica formulada por Bardeen, Cooper e Schrieffer, em 1957.
CEPEL	Centro de Pesquisas de Energia Elétrica.
CK	Modelo de Char e Kapitulnik.
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> , ou "Análise Térmica Diferencial".
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> , ou "Microanálise por energia dispersiva".
FC	<i>Field Cooled</i> .
FCC	<i>Field Cooled Cooling</i> .
FCW	<i>Field Cooled Warming</i> .
GL	Teoria de Ginzburg & Landau para a supercondutividade.
GPIB	General Purpose Interface Bus.
HTCS	<i>High Temperature Superconductor</i> , ou "Supercondutores de Alta Temperatura Crítica".
LABMU	Laboratório Multiusuário.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i> .
RE	Íons pertencentes aos Rare Earth.
TSMTG	<i>Top-Seeded Melt-Textured Growth</i> .
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa.
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i> .

Lista de Símbolos

λ_L	Profundidade de Penetração de London;
λ	Expoente com que diverge a paracondutividade;
λ_G	Expoente Gaussiano;
λ_{CR}	Expoente Crítico;
λ_{SC}	Expoente Super Crítico;
ξ	Comprimento de Coerência;
κ	Parâmetro de Ginzburg-Landau;
s	Expoente Crítico relacionado a granularidade;
n_S	Densidade de pares de Cooper;
ψ	Função de onda do estado supercondutor, usada como parâmetro de ordem;
ϵ	Temperatura reduzida;
T_C	Temperatura Crítica;
T_{C0}	Temperatura de resistência nula;
T_P	Temperatura de pico;
T_{C1}	Temperatura crítica superior;
T_{C2}	Temperatura crítica inferior;
T_{Mag}	Temperatura Crítica Magnética;
H_C	Campo magnético crítico;
J_C	Densidade de corrente crítica;
E	Campo Elétrico ou Módulo de elasticidade;
H	Campo Magnético ou Dureza;
$H_{C(0)}$	Campo magnético em $T = 0K$;
H_{C1}	Campo magnético crítico inferior;
H_{C2}	Campo magnético crítico superior;
h_C	Profundidade de contato.

Sumário

Resumo	6
Abstract	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	15
Lista de Abreviaturas e Siglas	16
Lista de Símbolos	17
Sumário	18
Introdução	20
1 Supercondutividade	23
1.1 Breve Histórico	23
1.2 Propriedades Elétricas e Magnéticas	25
1.2.1 Supercondutores Tipo I	27
1.2.2 Supercondutores Tipo II	27
1.3 A Teoria BCS	29
1.4 Calor Específico Eletrônico	30
1.5 Profundidade de Penetração e o Comprimento de Coerência	30
1.6 O Parâmetro de Ginzburg-Landau	32
2 O Sistema Supercondutor REBa₂Cu₃O_{7-δ}	34
2.1 Introdução	34
2.2 Estrutura Cristalina e Efeitos Causados pela Mudança do RE	34
2.3 O Modelo de Transferência de Cargas e a Temperatura Crítica	38
2.4 Anisotropia	39
2.5 O Composto PrBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	40
2.6 Os Compostos (Y _{1-x} Pr _x)Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} e [YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}] _{1-y} - [PrBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}] _y	42
3 Transição Resistiva, Modelo de Bean para a Corrente Crítica e Propriedades Mecânicas	48
3.1 Introdução	48
3.2 Transição de Fase Resistiva em Supercondutores e as Flutuações Térmicas	49
3.2.1 Flutuações na Condutividade Elétrica para T > T _C	52
3.2.2 Flutuações em Sistemas Inomogêneos	55

3.2.3	Flutuações na Condutividade Elétrica para $T < T_C$	55
3.3	O Modelo de Bean	56
3.3.1	O Movimento de deriva dos Vórtices (<i>Flux Flow</i>)	56
3.3.2	O Estado Crítico e o Modelo de Bean	58
3.4	Propriedades Mecânicas	61
3.4.1	Dureza	62
3.4.2	Módulo de Elasticidade	62
3.4.3	Indentação Instrumentada e o Método de Oliver e Pharr	64
4	Processamento e Técnicas de Caracterização de Amostras Supercondutoras Texturizadas	68
4.1	Introdução	68
4.2	Processamento das Amostras	69
4.3	Processamento das Sementes	71
4.4	A Técnica de Texturização	73
4.5	Medidas de Transporte Eletrônico	77
4.5.1	Contatos Elétricos	78
4.5.2	O Sistema de Medidas e o Resistômetro Diferencial	79
4.6	Difração de Raios X	83
4.7	Microscopia Ótica e Eletrônica (MEV)	84
4.8	Medidas de Magnetização	84
4.9	Medidas de DTA	85
4.10	Teste de Indentação Instrumentada	86
5	Resultados e Discussões	87
5.1	Difração de Raios X	87
5.2	Microscopia Ótica, Eletrônica e EDS	90
5.3	Análise Térmica Diferencial (DTA)	94
5.4	Propriedades Mecânicas	95
5.5	Propriedades Elétricas e Magnéticas	101
5.5.1	Transporte Eletrônico	101
5.5.2	Medidas de Magnetização	107
5.6	Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica	112
5.6.1	O Método de Análises	112
5.6.2	Flutuações no Plano <i>ab</i>	114
5.6.3	Flutuações no Plano <i>a(b)c</i>	119
	Conclusões	123
	Sugestões para Trabalhos Futuros	127
	Referências Bibliográficas	128

Introdução

A descoberta do fenômeno da supercondutividade, que se deu a partir dos estudos de Heike Kamerlingh Onnes em 1911, levou ao desenvolvimento de uma nova área de pesquisa na física da matéria condensada: a da supercondutividade. Desde então vários estudos foram e vem sendo feitos neste campo, com um destaque especial para os supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), observado primeiramente no composto La-Ba-Cu-O. Tais materiais constituem um tema de grande interesse, visto que diferem das previsões feitas pela teoria BCS, a qual descreve o mecanismo da supercondutividade para compostos com baixo T_C (chamados LTSC), mas prevê temperaturas de transição muito inferiores as observadas nos HTSC. Esses sistemas são, na grande maioria, compostos óxidos metálicos que demonstram uma complexa estrutura cristalina.

Dentre os vários compostos supercondutores conhecidos, um dos que tem sido amplamente investigados é o sistema cerâmico $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE123), o qual tem como principal característica a presença de planos de CuO_2 e cadeias de CuO , fundamentais para a supercondutividade. Neste sistema, RE representa os átomos pertencentes a família dos terras-raras, sendo exceção os elementos Ce, Pr, Pm e Tb, os quais suprimem o estado supercondutor. Esses compostos apresentam propriedades que se demonstram fracamente alteradas pela mudança de RE, demonstrando valores de T_C da ordem de 92 K. Além do interesse científico, esses materiais também agregam muitas características requeridas para aplicações tecnológicas, como elevados valores de T_C e de densidade de corrente crítica. Contudo, devido aos métodos convencionais de processamento das amostras, são obtidos materiais com propriedades mecânicas e de transporte (J_C) que não se enquadram as necessidades desejadas. Isso se deve, principalmente, ao baixo grau de acoplamento entre grãos, resultando em ligações fracas, e também a ausência de

centros de *pinning* (centros de aprisionamento de vórtices), o que reduz o valor de J_C . Tais inconvenientes podem ser reduzidos pelo emprego da técnica de texturização, na qual um alinhamento preferencial é induzido entre os grãos, promovendo um melhor acoplamento entre estes. Além disso, o uso da fase $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (conhecida como fase verde devido a sua coloração) nestes processos resulta em melhorias significativas, tanto no que diz respeito à J_C como nas propriedades mecânicas, visto que esta fase pode atuar como centros de *pinning*, além de reforçar a estrutura.

Do ponto de vista científico, um composto que desperta grande interesse é o $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, devido a ausência do estado supercondutor. Esse sistema demonstra-se isoestrutural ao RE123, no entanto apresenta propriedades de um isolante antiferromagnético. Entretanto, quando é feita a substituição parcial de Pr em RE, na estequiometria $\text{RE}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, se obtém um composto que é supercondutor para $x < 0,55$, característica esta que vem dando a este sistema uma posição de destaque nos estudos em supercondutividade. Alguns modelos vem sendo elaborados para justificar a supressão do estado supercondutor no sistema $\text{RE}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, às quais, de maneira geral, são relacionadas à valência do íon de Pr, apontada como sendo +3 ou +4. Para o estado Pr^{+3} é sugerido que ocorrerá a hibridização entre as camadas dos íons de Pr e O, sendo este último localizado nos planos de CuO_2 , o que resulta na imobilização das vacâncias presentes nestes planos e, desta forma, a condução no sistema é interrompida. No caso do estado Pr^{+4} , o que se propõe é que um dos elétrons da camada 4f do Pr migre para os planos de CuO_2 , preenchendo as vacâncias existentes e incapacitando a condução do sistema. Alguns modelos consideram ambos estes mecanismos juntos como a causa da supressão do estado supercondutor no sistema $\text{RE}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Outro composto que demonstra propriedades muito interessantes é o sistema $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-x} - [\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_x$ policristalino, o qual apresenta uma transição supercondutora composta por duas temperaturas críticas, o que é justificado pela formação da fase $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, com valor de T_C inferior ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Deste modo, o presente trabalho se reserva ao processamento e caracterização dos sistemas $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-x} - [\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_x$ texturizados, no intuito de verificar como a adição de Pr altera as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas

destes sistemas, visto que não existe ainda nenhum trabalho publicado referente a amostras texturizadas de $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-x} - [\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_x$. Além disso, não se encontra na literatura nenhum estudo referente ao efeito da adição de Pr nas propriedades mecânicas do sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, o qual demonstra valores de J_C maiores que os observados para o sistema puro $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Assim, a referida dissertação é organizada como se segue.

No Capítulo 1 serão apresentadas as principais características do estado supercondutor, iniciando com um breve histórico sobre a descoberta e evolução da supercondutividade, seguido das propriedades elétricas, magnéticas e térmicas, bem como uma abordagem geral da Teoria BCS e também dos parâmetros de estado supercondutores.

O Capítulo 2 se reserva ao estudo do sistema REBaCuO, onde serão discutidas suas propriedades fundamentais, tais como: microestruturais e alterações causadas pela mudança de RE, modelo de transferência de cargas e anisotropia do sistema. Além disso, apresenta-se uma breve discussão a respeito dos compostos $\text{PrBaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-x} - [\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_x$ policristalinos, em que é abordada a questão da supressão do estado supercondutor pelo acréscimo de Pr.

O Capítulo 3 trata da transição resistiva supercondutora, em que se apresenta o modelo considerado neste trabalho, além da influência das flutuações térmicas na condutividade elétrica. Será tratado também do modelo de Bean, utilizado para determinar os valores de densidade de corrente crítica, bem como as características relacionadas às propriedades mecânicas.

No Capítulo 4 são abordadas as técnicas experimentais de processamento e caracterização das amostras. Neste capítulo também se encontra a descrição do equipamento utilizado nas medidas de transporte eletrônico.

O Capítulo 5 trata dos resultados e discussões referentes às medidas realizadas nas amostras, sendo estas caracterizadas por: difração de raios X, imagens óticas e de MEV, análise EDS e DTA e também às propriedades mecânicas, magnéticas e elétricas. Além disso são discutidos os efeitos das flutuações térmicas na condutividade elétrica. Os resultados são interpretados a partir do modelo descrito no Capítulo 3. Por fim, são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir das análises feitas no Capítulo 5.

Capítulo 1

Supercondutividade

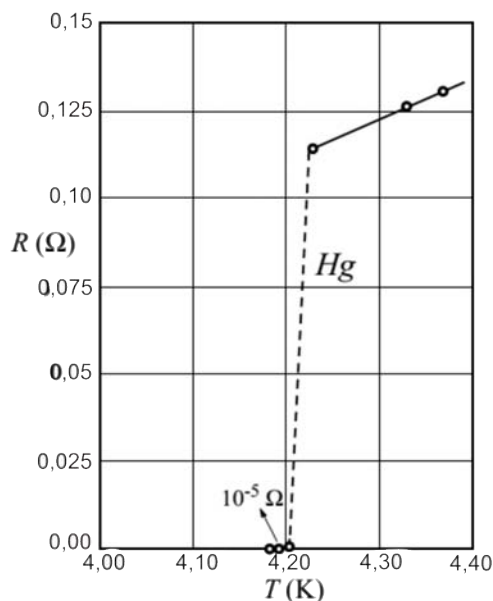
1.1 Breve Histórico

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes no ano de 1911, o qual, três anos antes, havia sido o primeiro cientista a conseguir liquefazer o gás hélio, possibilitando o estudo da matéria em temperaturas próximas a do zero absoluto. A descoberta ocorreu quando ele investigava as propriedades elétricas do mercúrio em baixas temperaturas, onde verificou que, ao ser resfriado abaixo de 4,2 K, o mercúrio apresentava resistência elétrica nula, como mostrado na Figura 1.1. Onnes denominou o fenômeno que acabara de descobrir de Supercondutividade [1]. Pelos seus trabalhos na liquefação do gás hélio e no estudo das propriedades da matéria em baixas temperaturas, Onnes ganhou o prêmio Nobel de Física em 1913.

Nos anos seguintes foram observados vários outros elementos e ligas que também apresentavam o fenômeno da supercondutividade, mas todos com temperatura crítica, que é a temperatura na qual o sistema passa para o estado supercondutor, muito baixa. Até o ano de 1980, o maior T_C era de 23,4 K para a liga de Nb_3Ge [2], o que provocou uma redução no número de estudos na área da supercondutividade, uma vez que, em 70 anos de estudos, os temas de maior interesse da área já haviam sido muito discutidos sem maiores avanços.

No ano de 1986, George Bednorz e Karl Alex Müller descobriram o sistema $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ com T_C de 30 K que, sobre pressão, tinha sua temperatura crítica elevado para 57 K [3, 4]. Esta descoberta deu início a era dos supercondutores de alta temperatura

Figura 1.1: Dados experimentais obtidos para o mercúrio por H. Kamerlingh Onnes e Gilles Holst em 1911, mostrando a transição do estado resistivo para o estado superconductor.



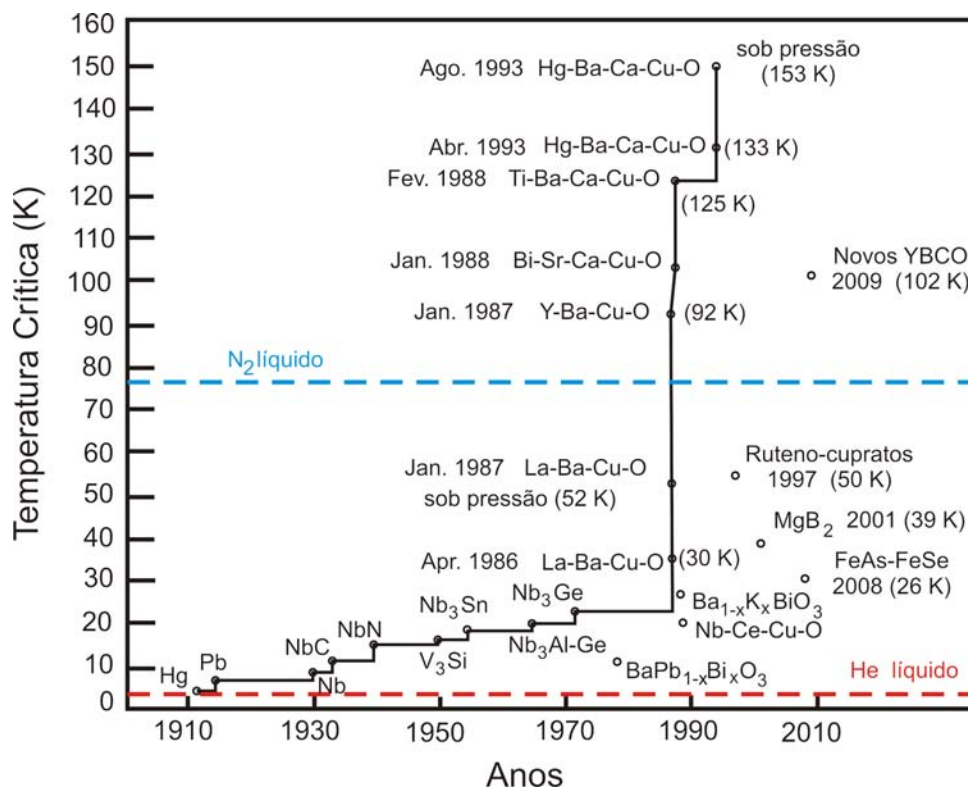
Fonte: MAROUCHKINE, A. **Room-Temperature Superconductivity**. 1. ed. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. 310 p.

crítica, comumente chamados de HTSC¹.

Pouco tempo depois da descoberta de Bednorz e Müller, os pesquisadores Chu, Wu e colaboradores substituíram o íon de La^{+3} por Y^{+3} , obtendo o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, com T_C de 92 K [5]. Tal composto foi o primeiro superconductor com temperatura crítica acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K), o que deu início a uma nova era na supercondutividade. Estes novos materiais supercondutores chamaram a atenção dos pesquisadores tanto na área de física básica como na área da física aplicada, uma vez que não era mais necessário o uso de He líquido, produto de alto custo econômico. Após estas descobertas, uma série de novos compostos foram sendo descobertos, com valores de T_C cada vez maiores, como é mostrado na Figura 1.2.

¹Sigla em inglês para *High Temperature Superconductor*

Figura 1.2: Evolução da temperatura crítica supercondutora desde a descoberta da supercondutividade. Os valores entre parênteses indicam os T_C 's referentes a cada composto.



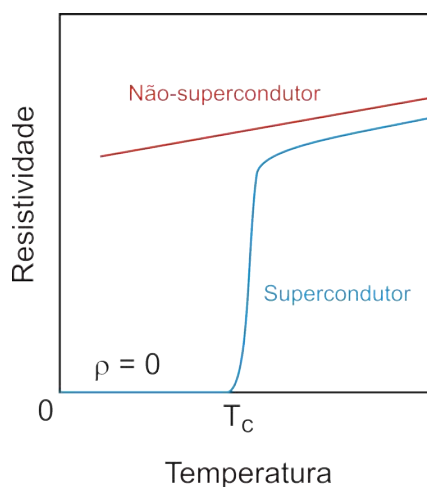
Fonte: Adaptado de KHARE, N. **Handbook of high-Temperature Superconductor Electronics**. 1ª ed. New Delhi, Índia: CRC Press, 2003. 456 p.

1.2 Propriedades Elétricas e Magnéticas

A característica mais marcante dos supercondutores é a ausência de resistência elétrica, quando este se encontra no estado supercondutor. Contudo, a supercondutividade só se manifesta abaixo de uma temperatura característica que, como já mencionado, é chamada de temperatura crítica (T_C) e está indicada na Figura 1.3.

Além de apresentar resistência elétrica nula, quando resfriados abaixo de T_C , os supercondutores também demonstram outra característica muito interessante, o efeito Meissner. Este efeito, descoberto pelos físicos alemães Walther Meissner e Robert Ochsenfeld em 1933, é observado quando um campo magnético externo é aplicado ao supercondutor que, por sua vez, expulsa todas as linhas de campo de seu interior. Para tanto, o supercondutor gera correntes elétricas, conhecidas como correntes de blindagem, que circulam numa camada muito fina da superfície da amostra (da ordem de λ_L - ver seção 1.5), gerando um campo de igual

Figura 1.3: Comportamento da resistência elétrica de um supercondutor e um não-supercondutor com a variação da Temperatura.



Fonte: o autor.

intensidade ao aplicado, mas sentido oposto, como ilustrado na Figura 1.6 (a). Desta forma, os supercondutores se comportam como um diamagneto perfeito.

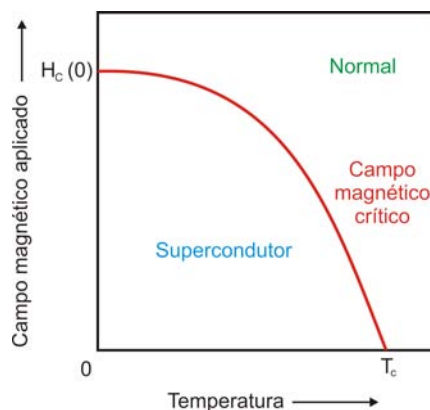
Contudo, à medida que a intensidade do campo aplicado é aumentada, é observado que o supercondutor não consegue expulsar este indefinidamente do seu interior, uma vez que existe um limite para o valor das correntes de blindagem que ele pode gerar. Existe assim um valor de campo, denominado de campo crítico (H_C), acima do qual o estado supercondutor é desestabilizado. Assim, a supercondutividade é destruída e o sistema passa para o estado normal (resistivo). Além disso, como o campo magnético está diretamente relacionado com corrente elétrica, existe também um valor de corrente elétrica ou, mais comumente, uma densidade de corrente crítica (J_C) que também suprime o estado supercondutor. Vale ressaltar que o valor de J_C não equivale à corrente que destrói completamente a supercondutividade, mas sim ao valor pelo qual uma resistência elétrica começa a surgir no sistema [6, 7].

Observa-se experimentalmente que os supercondutores apresentam dois comportamentos diferentes, quando na presença de campo magnético externo. Sendo assim, eles são divididos em dois grupos, os do Tipo I e do Tipo II, os quais são discutidos nas duas seções seguintes.

1.2.1 Supercondutores Tipo I

Quando no estado supercondutor, o sistema expulsa todas as linhas de campo magnético de seu interior até o valor de H_C , como mostrado na Figura 1.4.

Figura 1.4: Diagrama de fases esquemático para um supercondutor do Tipo I. A linha em vermelho representa o limite entre o estado supercondutor e o normal. O valor de $H_C(0)$ equivale ao campo crítico em 0 K.



Fonte: o autor.

Pela figura nota-se a existência de uma linha (em vermelho), constituída pelos pares (H_C, T_C) , a qual divide o diagrama $H \times T$ em duas regiões; abaixo desta o sistema se encontra no estado supercondutor e, acima, no estado normal (resistivo). Além disso, é possível observar que a temperatura crítica (T_C) varia com a intensidade do campo magnético aplicado, ou seja, o aumento do campo aplicado implica na redução da temperatura crítica do material. A curva que limita o estado supercondutor (em vermelho na figura) é dada por [6]

$$H_C = H_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right] \quad (1.1)$$

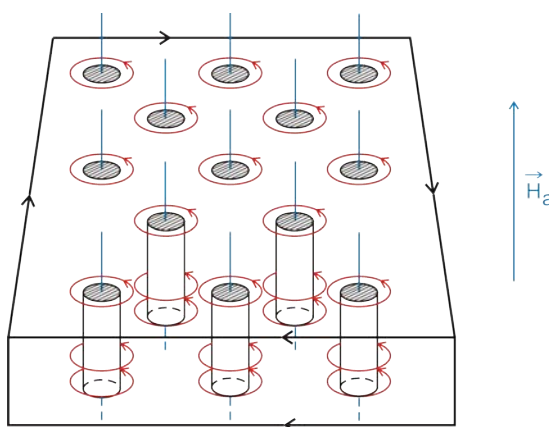
1.2.2 Supercondutores Tipo II

O comportamento dos supercondutores de Tipo II difere dos do Tipo I por apresentar não apenas um, mas dois campos críticos, H_{C1} e H_{C2} . Quando o sistema está na presença de um campo de intensidade inferior a H_{C1} , o supercondutor expulsa todas as linhas de campo de seu interior (estado Meissner). Uma vez que a intensidade do campo seja incrementada acima de H_{C1} , o sistema passará para o chamado Estado Misto. Neste novo estado, algumas linhas de

campo magnético permeiam a amostra por regiões chamadas de vórtices, onde a supercondutividade é localmente destruída. Quando no estado misto, o supercondutor pode não apresentar uma de suas principais características: a resistência elétrica nula. Isso ocorre devido a um efeito chamado *Flux Flow*, que será melhor explorado no Capítulo 3.

A Figura 1.5 mostra a chamada rede de vórtices de Abrikosov. Nesta, cada vórtice é circundado por correntes, cujo sentido é contrário às das correntes de blindagem, que impedem que o campo se espalhe por toda a amostra. Por sua vez, as correntes de blindagem circulam a amostra, mantendo o diamagnetismo do material. Devido à interação repulsiva entre os vórtices, estes formam uma rede periódica triangular, que é o arranjo de menor energia [6, 7].

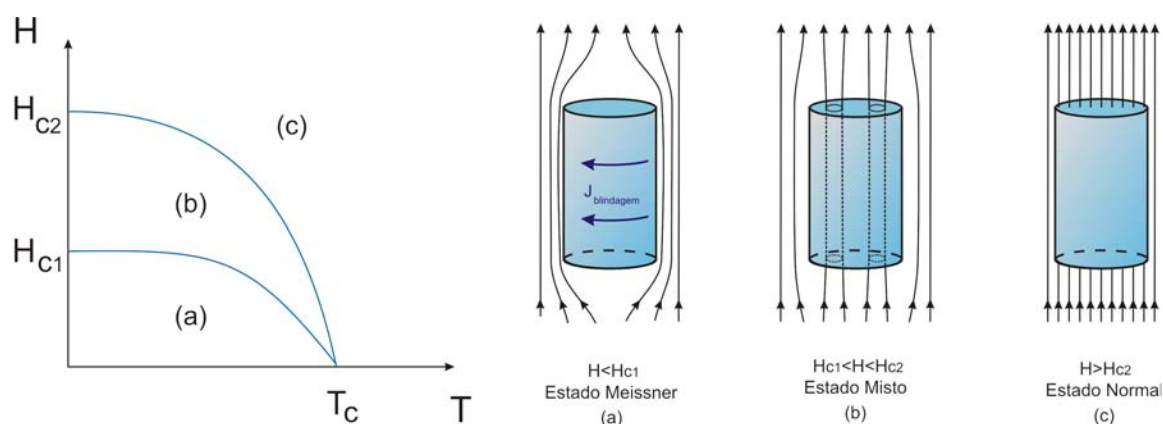
Figura 1.5: Rede de vórtices de Abrikosov cujo arranjo de menor energia, como demonstrado por Kleiner e col. em 1964, é o triangular [7].



Fonte: Adaptado de PUREIR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores - Parte I: Supercondutividade**. Edição única. Porto Alegre: Instituto de Física - UFRGS, 2004. 194 p.

Aumentando ainda mais a intensidade do campo, tem-se a elevação do número de vórtices no interior do supercondutor, o que ocorre até atingir H_{C2} onde, acima deste ponto, o sistema passa para o estado normal (estado resistivo). Na Figura 1.6 são mostrados os campos H_{C1} e H_{C2} em função da temperatura.

Figura 1.6: À esquerda: diagrama de fases para um supercondutor do Tipo II. À direita: (a) estado Meissner; (b) estado Misto ou de Vórtice; (c) estado Normal.



Fonte: Adaptado de KHARE, N. **Handbook of high-Temperature Superconductor Electronics**. 1ª ed. New Delhi, Índia: CRC Press, 2003. 456 p. e CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials** 1ª ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1992. 249 p.

1.3 A Teoria BCS

Em 1957 surgiu a primeira teoria microscópica bem sucedida, apresentada por John Barden, Leon Cooper e Robert Schrieffer, a qual explica o fenômeno da supercondutividade. Usualmente chamada de Teoria BCS, esta se baseia na descoberta de Cooper que demonstrou, em 1956, que dois elétrons, com energias próximas a de Fermi, podiam interagir de forma atrativa, via troca de fônons. Estes dois elétrons, que formam um estado ligado, são chamados de par de Cooper e apresentam momentos e spins opostos [7].

Os pares de Cooper se comportam como quase-bosons, uma vez que o par apresenta spin total nulo. Assim, como resultado da interação atrativa entre os elétrons, um estado quântico macroscópico condensado se forma abaixo de T_C . Desta forma, como todos os pares ocupam o mesmo estado, o condensado apresenta um único movimento coerente. Assim, uma perturbação local, como uma impureza, não pode espalhar um par individualmente. Logo, como o conjunto dos "super-elétrons" altamente correlacionados se movimenta sob ação de um campo elétrico sem espalhamento, o sistema pode conduzir sem qualquer dissipação [8].

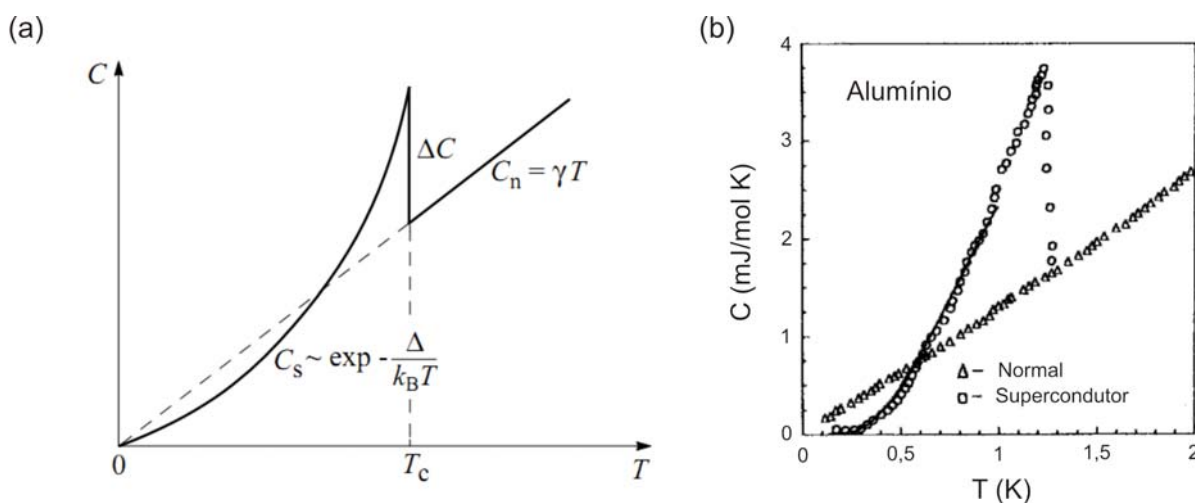
Apesar do sucesso da teoria, que explica várias evidências experimentais, a Teoria BCS não explica a existência da supercondutividade nos compostos HTSC, os quais apresentam temperaturas críticas superiores às previstas pela teoria. Esta última prevê que a maior

temperatura crítica que se poderia alcançar é da ordem de 30 K [9]. Logo, deve existir algum outro mecanismo que governe o fenômeno da supercondutividade.

1.4 Calor Específico Eletrônico

A transição normal-supercondutora é obviamente uma transição de fase, cuja assinatura aparece nas medidas de calor específico, onde uma anomalia em T_C é verificada. Pela Figura 1.7 é possível notar que, acima de T_C , o calor específico eletrônico se comporta de maneira linear. Em T_C , apresenta um salto e logo abaixo decai de forma exponencial, resultados estes que são previstos pela teoria BCS.

Figura 1.7: (a) representação do comportamento do calor específico eletrônico em função da temperatura. Nota-se que em T_c a curva apresenta uma anomalia. (b) medida do calor específico para o Alumínio no estado normal e supercondutor.



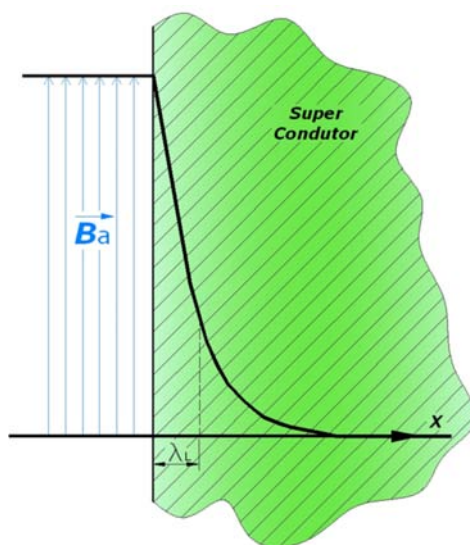
Fonte: a) adaptado de CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials** 1ª ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1992. 249 p. b) adaptado de POOLE, C. P. Jr.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J.; PROZOROV, R. **Superconductivity**. 2ª ed. Holanda: Elsevier, 2007. 646 p.

1.5 Profundidade de Penetração e o Comprimento de Coerência

Como já mencionado anteriormente, quando na presença de campo magnético externo, os supercondutores geram as correntes de blindagem, as quais produzem um campo que anula

o campo interno. Devido à presença destas correntes, o campo aplicado não cai abruptamente à zero imediatamente na superfície do supercondutor, mas penetra na amostra. Esse pequeno comprimento de penetração, que varia entre 10 e 100 nm, é chamada de Profundidade de Penetração de London (λ_L) [7]. O campo decai de forma exponencial à medida que vai penetrando no material, como mostrado na Figura 1.8.

Figura 1.8: O campo magnético penetra numa pequena camada da superfície do supercondutor, denominada profundidade de penetração λ_L .



Fonte: o autor.

O comprimento λ_L é um dos parâmetros mais importantes do estado supercondutor e, pela Teoria de London², temos que este é dado por

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{4\mu_0 n_S e^2}} \quad (1.2)$$

onde m é a massa do par de Cooper, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, e é o quantum de carga elétrica e n_S é a densidade de superpartículas (pares de Cooper) [6]. Além disso, λ_L apresenta uma dependência com a temperatura, divergindo em T_c da forma [7]

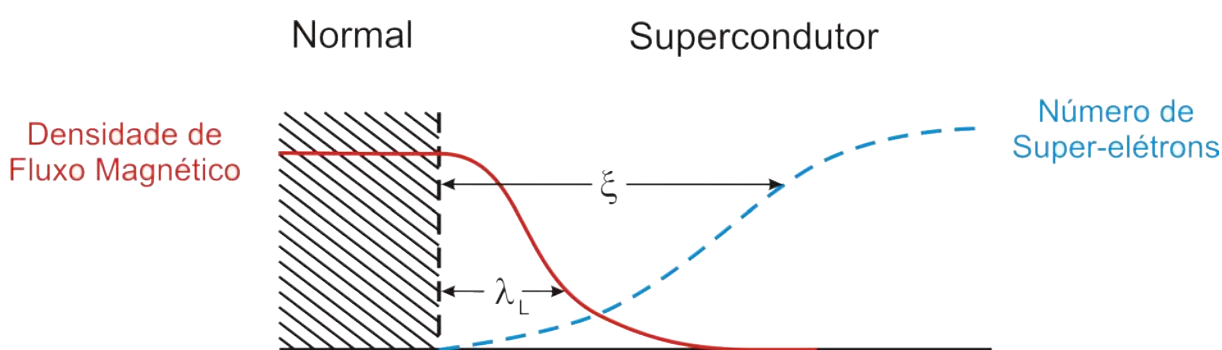
$$\lambda_L \approx (T_C - T)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

Outro parâmetro também muito importante é o Comprimento de Coerência (ξ). Este

²Teoria fenomenológica que permite descrever o efeito Meissner, desenvolvida pelos irmãos Fritz e Heinz London em 1935 [6, 7].

pode ser interpretado, no âmbito da teoria BCS, como a extensão espacial da função de onda que descreve o par de Cooper [7, 8]. Ou ainda, assim como o campo magnético externo não cai abruptamente à zero na superfície do material, a densidade de superelétrons também não pode variar rapidamente com a posição, mas sim dentro de certa distância. Essa região é interpretada como o Comprimento de Coerência [6] que, assim como λ_L , também diverge em T_C da mesma forma expressa pela Equação (1.3). A Figura 1.9 mostra esquematicamente o comprimento de coerência, juntamente com λ_L , na interface entre a região normal e supercondutora.

Figura 1.9: Profundidade de Penetração λ_L e Comprimento de Coerências ξ na interface entre as regiões normal e supercondutora.

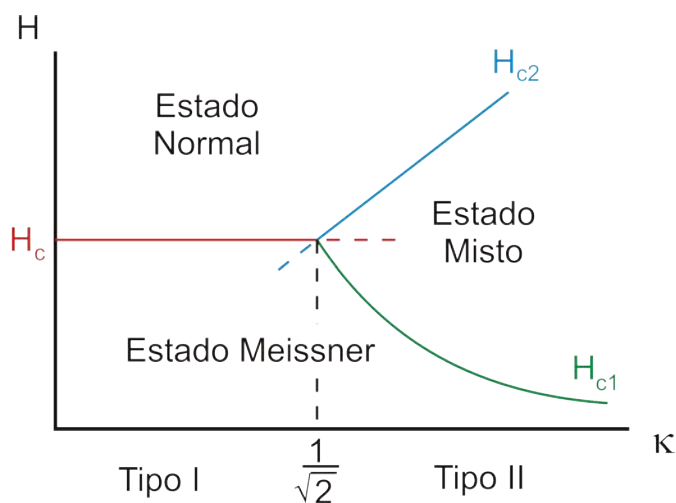


Fonte: Adaptado de ROSE-INNES, A. C.; RHODERICK, E. H. **Introduction to Superconductivity**. 2ª ed. Oxford: Pergamon Press, 1978. 237 p.

1.6 O Parâmetro de Ginzburg-Landau

Para diferenciar os supercondutores de Tipo I e Tipo II pode-se utilizar o parâmetro de Ginzburg-Landau (κ), o qual é definido pela razão entre λ_L e ξ . Como ambos, profundidade de penetração e comprimento de coerência, apresentam a mesma dependência próximo de T_C , tem-se que a razão entre eles independe da temperatura [7]. Assim, para $\kappa < 0,7$ tem-se um supercondutor do Tipo I e, se $\kappa > 0,7$ trata-se de um Tipo II. A Figura 1.10 mostra esquematicamente o comportamento dos campos críticos H_C , H_{C1} e H_{C2} em função de κ . Neste, nota-se claramente que o valor de $1/\sqrt{2}$ divide os supercondutores em dois grupos distintos.

Figura 1.10: Esquema do comportamento dos campos críticos em função de κ . O valor $1/\sqrt{2}$ divide o sistema em dois grupos.



Fonte: Adaptado de PUREUR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores - Parte I: Supercondutividade**. Edição única. Porto Alegre: Instituto de Física - UFRGS, 2004. 194 p.

Na tabela a seguir, são mostrados alguns valores de T_C , λ_L , ξ e κ para alguns elementos e compostos supercondutores.

Tabela 1.1: Valores de T_C , λ_L , ξ e κ para alguns elementos e compostos supercondutores.

<i>Material</i>	T_C (K)	λ_L (nm)	ξ (nm)	κ
Al	1,18	45	1150	0,03
Pb	7,20	39	87	0,48
Nb	9,25	52	39	1,30
NbTi	9,60	130	3,80	27
Nb ₃ Ge	23,20	90	3	30
Rb ₃ C ₆₀	30,70	186	3,20	58
(La _{0,925} Sr _{0,075}) ₂ CuO ₄	37	200	2,00	100
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	91	156	1,65	95
HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{x}	129	-	2,30	100

Fonte: Adaptado de POOLE, C. P. Jr.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J.; PROZOROV, R. **Superconductivity**. 2ª ed. Holanda: Elsevier, 2007. 646 p.

Capítulo 2

O Sistema Supercondutor $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

2.1 Introdução

Com o advento dos HTSC, que teve seu início com a descoberta do composto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$, vários outros sistemas supercondutores com estruturas semelhantes foram descobertos. Neste composto, se observa que a substituição do átomo de La por outro elemento pertencente à família das terras-raras¹ também resulta num composto supercondutor, como foi feito primeiramente por Chu, ao substituir o La por Y [5]. Assim, surgiu o chamado sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (onde RE indica os átomos de terras-raras e δ está relacionado à concentração de oxigênio sendo $0 \leq \delta \leq 1$), cujas propriedades estruturais e supercondutoras não variam apreciavelmente com a mudança do íon de terra rara. Este sistema acabou se tornando um dos compostos supercondutores mais estudados na supercondutividade, devido a suas interessantes características.

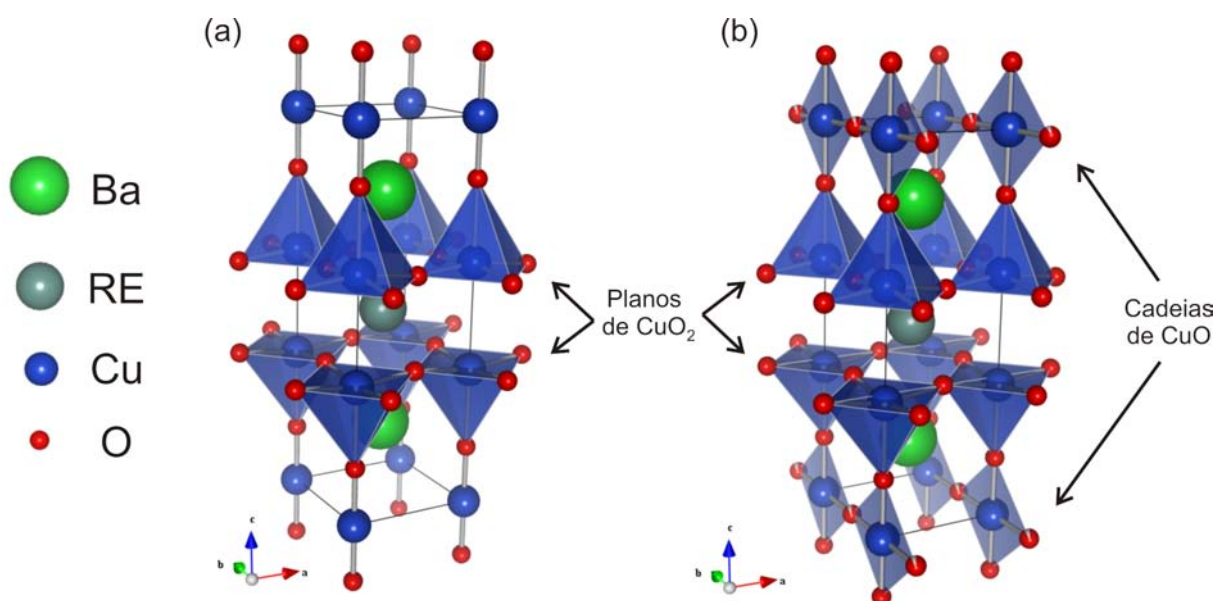
2.2 Estrutura Cristalina e Efeitos Causados pela Mudança do RE

O sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (chamado também de RE123) pode apresentar duas estruturas cristalinas, a ortorrômbica e a tetragonal, como mostrado na Figura 2.1. Contudo, apenas a

¹Elementos pertencentes à família dos Lantanídeos mais o Y [10]

fase ortorrômbica é supercondutora, ao passo que a tetragonal comporta-se como um antiferromagneto isolante. A estrutura formada demonstra dependência com a concentração de oxigênio do sistema (ver Figura 2.5 (a)) e também com a temperatura (Figura 2.5 (b)), sendo que, para $\delta < 0,65$, a fase é ortorrômbica, estável abaixo de 750°C . Porém, se o sistema está acima de 750°C ou δ está entre 0,65 e 1, a fase é tetragonal [11, 12].

Figura 2.1: Estrutura cristalina do sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, que pode se apresentar na forma tetragonal (a) ou ortorrômbica (b), sendo que apenas a ortorrômbica é supercondutora.



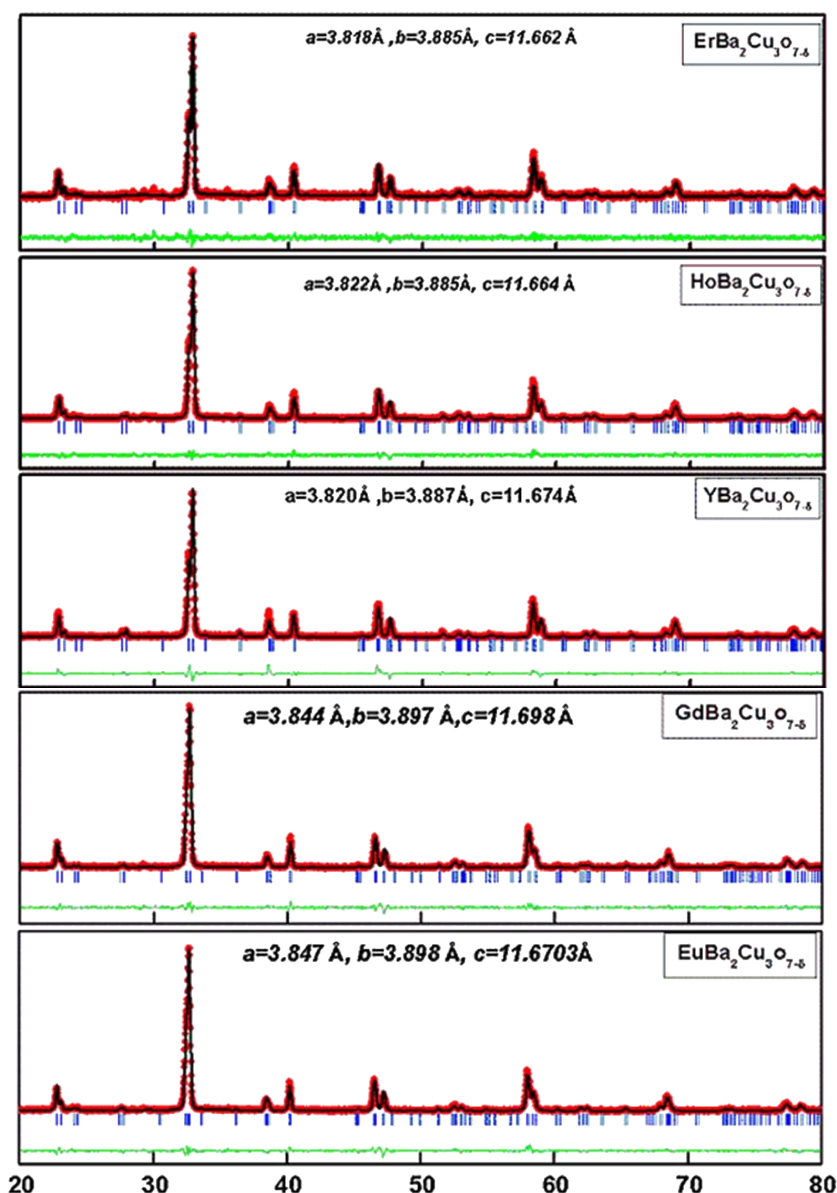
Fonte: o autor.

A principal característica destas estruturas é a presença dos planos de CuO_2 , situados acima e abaixo do íon de RE, e das cadeias de CuO , presentes apenas na fase ortorrômbica, como indicado na Figura 2.1 (b). Estes planos e cadeias representam o ponto central da supercondutividade neste sistema, uma vez que é dentro dos planos de CuO_2 que ocorre primeiramente a condução, enquanto que as cadeias de CuO atuam como reservatórios de cargas, como será melhor explorado na seção 2.3.

O que se observa experimentalmente é que, além da estrutura cristalina não ser alterada com a mudança do íon de RE, como mostrado nos difratogramas da Figura 2.2, o sistema também permanece supercondutor [13, 14]. Contudo, existem 4 átomos, pertencentes aos Lantanídeos, que fogem a este padrão: são eles o Ce, Pr, Pm e Tb. Os átomos de Ce e Tb, quando substituídos completamente no lugar do RE, não formam a fase RE_{123} [15, 16, 17], uma vez

que apresentam valência estável no estado +4. O Pm, por sua vez, é um elemento instável, assim é excluído dos estudos [18]. O Pr, no entanto, é um caso especial porque forma a fase Pr123, ou seja, é isoestrutural ao composto REBa₂Cu₃O_{7-δ}, mas não apresenta a supercondutividade [19, 20, 21].

Figura 2.2: Difratomogramas do sistema REBa₂Cu₃O_{7-δ}, para RE = Er, Ho, Y, Gd e Eu. Verifica-se que o padrão de difração não é alterado significativamente com a mudança de RE, o que mostra que a estrutura permanece inalterada.

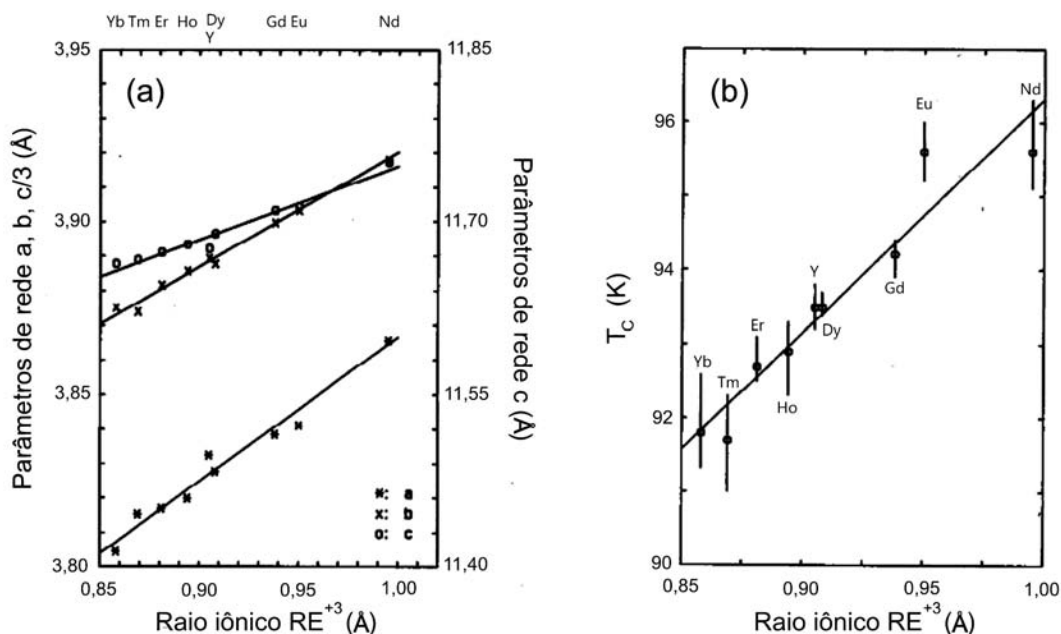


Fonte: Adaptado de LIYANAWADUGE, N. P. et al. Inter- and Intra-granular Interactions of REBa₂Cu₃O_{7-δ}, RE: Eu, Gd, Ho and Er. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, v. 24, n. 6, p. 1893-1899, Agos. 2011.

A Figura 2.3 (a) apresenta a dependência dos parâmetros de rede, com a variação do

raio iônico de RE, onde se observa um aumento linear nos parâmetros a , b e c com o aumento do raio iônico de RE. Um comportamento linear também é observado no valor de T_C com a variação do tamanho de RE, como mostrado na Figura 2.3 (b). Com base neste resultado, era de se esperar que o sistema LaBa₂Cu₃O_{7-δ} (que não está presente na figura) apresentasse o maior valor de T_C , da ordem de 100 K [22]. Contudo, devido a similaridade do tamanho dos átomos de Ba e La, este último apresenta uma tendência a migrar para o sítio do Ba, quando sinterizado em ar como os outros compostos do REBa₂Cu₃O_{7-δ}. Isto resulta na formação do sistema La_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-δ}, com T_C da ordem de 80 K e que é reduzido com o aumento de x [23]. Estes dois resultados indicam que o íon de RE não exerce nenhum papel fundamental no mecanismo da supercondutividade, servindo apenas para preencher o espaço entre os planos de CuO₂.

Figura 2.3: a) variação dos parâmetros de rede do sistema REBa₂Cu₃O_{7-δ} em função do raio iônico de RE. No eixo vertical à esquerda são mostrados os valores dos parâmetros a , b e $c/3$, ao passo que no eixo à direita é indicado apenas a magnitude de c . b) Aumento do valor de T_C com o raio iônico do RE, onde observa-se um comportamento linear.



Fonte: Adaptado de BÜCHNER, B. et al. Correlation of Spectroscopic and Superconducting Properties of REBa₂Cu₃O_{7-δ} with the Rare Earth Ionic Radius. **Solid State Communications**, Vol. 73, No. 5, p. 357-361, February 1990.

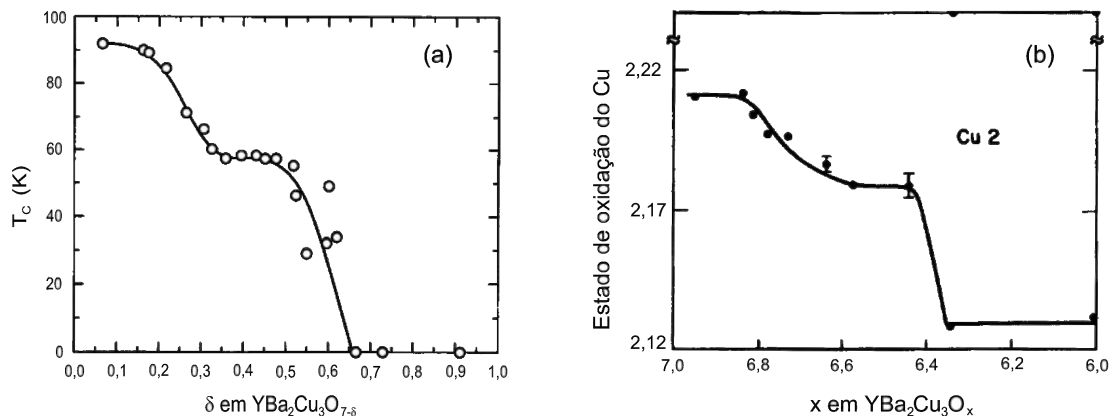
2.3 O Modelo de Transferência de Cargas e a Temperatura Crítica

Ao se adicionar átomos de oxigênio no sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, inicialmente na forma tetragonal ($0,65 \leq \delta \leq 1$), estes são inseridos ao longo do eixo b , provocando deformações no eixo cristalino, o que resulta na formação de cadeias de CuO . Como consequência ocorre a transição de fase estrutural tetragonal-ortorrômbica. Contudo, para manter o balanço de cargas da estrutura, elétrons são removidos dos planos de CuO_2 resultando no aparecimento de lacunas e, estes planos que antes apresentavam comportamento isolante, passam a permitir a condução elétrica no sistema [8].

Como consequência do aumento da dopagem de oxigênio, ocorre um incremento na densidade de portadores de cargas por cela unitária, o que provoca a elevação do valor da temperatura de transição supercondutora, como mostrado na Figura 2.4 (a). Na Figura 2.4 (b) é mostrada uma medida da variação do estado de oxidação do Cu , situado nos planos de CuO_2 , como função da concentração de oxigênio do sistema. Este resultado testa diretamente a validade do modelo descrito acima, uma vez que, qualquer desvio do estado +2 que ocorra no Cu , indicaria que uma transferência de cargas está ocorrendo, o que, de fato, é observado. Além disso, nota-se uma variação abrupta, próximo da concentração $\text{O}_{6,35}$, em ambas as figuras, o que corresponde à mudança estrutural tetragonal-ortorrômbica, exibida na Figura 2.5 (a).

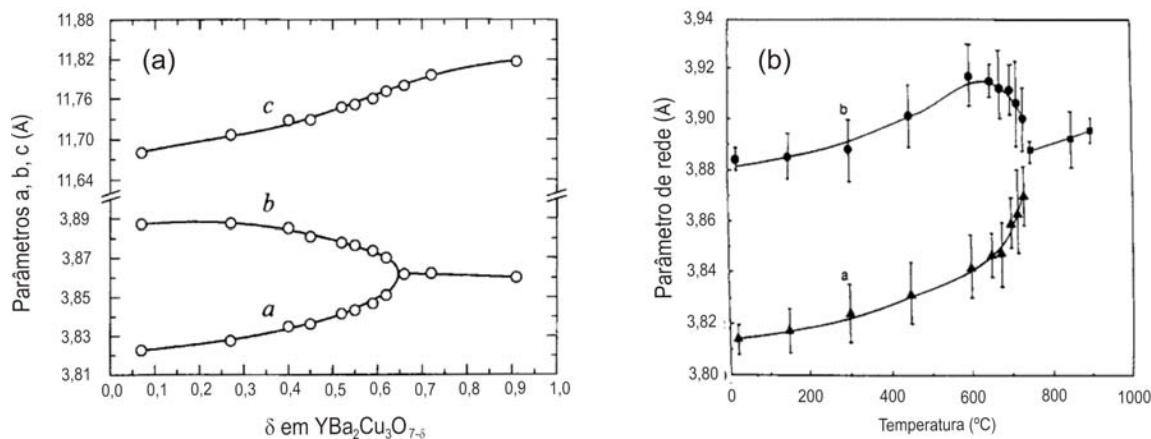
Apesar de aumentar o valor de T_C , o excesso de oxigênio pode causar também o decréscimo deste, o que sugere que existe uma dopagem ideal para cada sistema. Para o caso do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, por exemplo, para $x \approx 0,93$ encontra-se $T_C \simeq 94$ K, que é o valor máximo encontrado para este sistema. Já para $x \approx 1,0$, se observa $T_C \simeq 92$ K [8], que mostra claramente que o excesso de O não resulta em melhoras para o sistema.

Figura 2.4: a) dependência de T_C com a concentração de oxigênio, expressado por δ , para a estequiometria YBa₂Cu₃O_{7-δ}. b) variação do número de oxidação do átomo de Cu, localizado nos planos de CuO₂, contra a concentração x , no sistema YBa₂Cu₃O_x.



Fonte: a) adaptado de POOLE, C. P. Jr. **Handbook of Superconductivity**. 1ª ed. EUA: Academic Press, 2000. 693 p. b) adaptado de CAVA, R. J. et al. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient Ba₂YCu₃O_x. **Physica C**, Volume 165, n. 5-6, p. 419-433, February 1990.

Figura 2.5: (a) parâmetros de rede a , b e c para o composto YBa₂Cu₃O_{7-δ} em função de δ , obtidos por difração de nêutrons. Observa-se que, para $\delta > 0,65$, os valores de a e b assumem o mesmo valor, como também observado no quadro (b) para $T \approx 750$ °C, o que corresponde a mudança estrutural tetragonal-ortorrômbica.



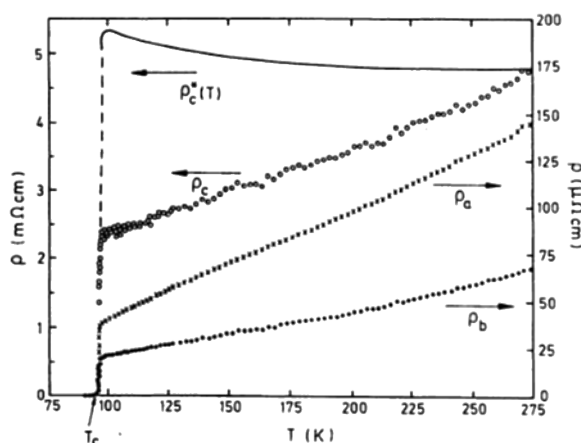
Fonte: a) adaptado de POOLE, C. P. Jr. **Handbook of Superconductivity**. 1ª ed. EUA: Academic Press, 2000. 693 p.; b) adaptado de SCHULLER, I. K. et al. Structural phase transition in YBa₂Cu₃O_{7-δ}: the role of dimensionality for high temperature superconductivity. **Solid State Communications**, Vol.63(5), n 5, p. 385-388, August 1987.

2.4 Anisotropia

Devido a sua estrutura cristalina, o sistema REBa₂Cu₃O_{7-δ} apresenta uma alta anisotropia, como mostrado, por exemplo, nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. A Figura 2.6 exibe uma medida deste tipo, onde são mostradas as curvas de resistividade

referentes a cada orientação cristalina, para uma amostra de YBa₂Cu₃O_{6,9}. A resistividade na direção *b* (ρ_b) demonstra um valor cerca de 30% menor que na direção *a* (ρ_a), o que se deve a presença das cadeias de CuO, que favorecem a condução ao longo do eixo *b*. Já a direção *c*, além de demonstrar um valor de resistividade elétrica maior que para *a* e *b*, pode apresentar dois tipos de comportamento: metálico (ρ_c), quando bem oxigenada ($\delta \approx 0,07$), ou semicondutor (ρ_c^*), quando apresenta deficiência em oxigênio [8].

Figura 2.6: Anisotropia apresentada pela resistividade do composto YBa₂Cu₃O_{6,9}. A curva tracejada (ρ_c^*) mostra um comportamento semicondutor acima de T_C , referente a uma amostra pobre em oxigênio.



Fonte: CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High- T_C Materials**. 2ª ed. Singapura: World scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1992. 264 p.

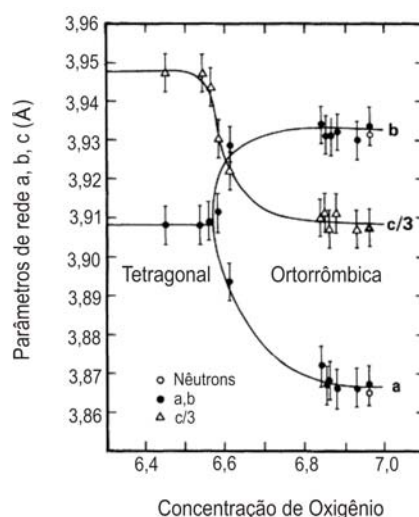
Além da anisotropia na resistividade, o sistema REBa₂Cu₃O_{7-δ} também apresenta valores de profundidade de penetração λ_L e comprimento de coerência ξ diferentes para cada orientação. Considerando o composto YBa₂Cu₃O_{7-δ}, com $T_C = 92$ K, observa-se que $\lambda_{ab} \approx 1500$ Å, enquanto $\lambda_c \approx 6000$ Å. Para o comprimento de coerência, encontra-se $\xi_{ab} \approx 15$ Å e $\xi_c \approx 4$ Å. A anisotropia também é observada em outras propriedades supercondutoras, como no valor de J_C , que para o plano *ab* demonstra-se ser da ordem de 10^7 J/cm², enquanto que na direção *c* é de 10^5 J/cm², valores estes obtidos em monocristais [8].

2.5 O Composto PrBa₂Cu₃O_{7-δ}

O sistema Pr123, dentre todos os compostos pertencentes ao sistema REBa₂Cu₃O_{7-δ}, é o que desperta maior interesse. Isso se deve ao fato do Pr123 ser isoestrutural aos compostos

RE123, apresentando a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica, como mostrado na Figura 2.7, mas não demonstrar o fenômeno da supercondutividade.

Figura 2.7: Variação dos parâmetros de rede para o composto PrBa₂Cu₃O_{7-δ}, em função da concentração de oxigênio, obtidos por difração de raios X e de nêutrons. Observa-se que o ponto de separação das fases tetragonal e ortorrômbica é de aproximadamente 6,6.



Fonte: LÓPEZ-MORALES, M. E. et al. Role of oxygen in PrBa₂Cu₃O_{7-y}: Effect on structural and physical properties. **Physical Review B**, vol. 41, n. 10, p. 6655-6667, Apr. 1990.

Na tentativa de explicar a não supercondutividade do sistema Pr123, vários modelos foram desenvolvidos, os quais, de uma forma geral, acabam por cair em duas teorias distintas. Esta estão relacionadas diretamente à valência do íon de Pr, que pode apresentar dois estados eletrônicos: 4f² (valência +3) ou 4f¹ (valência +4) [24]. Dentre os íons pertencentes aos lantanídeos, que formam a estrutura RE123 ortorrômbica, o Pr⁺³ é o que apresenta a função de onda referente a camada 4f com o maior "raio"[25, 26]. Sendo assim, é especulado que ocorra a hibridização desta com a camada 2p do átomo de oxigênio, pertencente as planos de CuO₂. Desta forma, as vacâncias contidas nestes planos, que são fundamentais para a condução elétrica, ficam incapazes de se movimentar e a condução do sistema é interrompida [20, 26, 27, 28]. Por outro lado, para o caso do Pr⁺⁴, o elétron da camada 4f, que é fracamente ligado, migra para os planos de CuO₂, preenchendo as vacâncias [29, 30, 31, 32]. Desta forma não haverá condução nos planos e a supercondutividade desaparecerá.

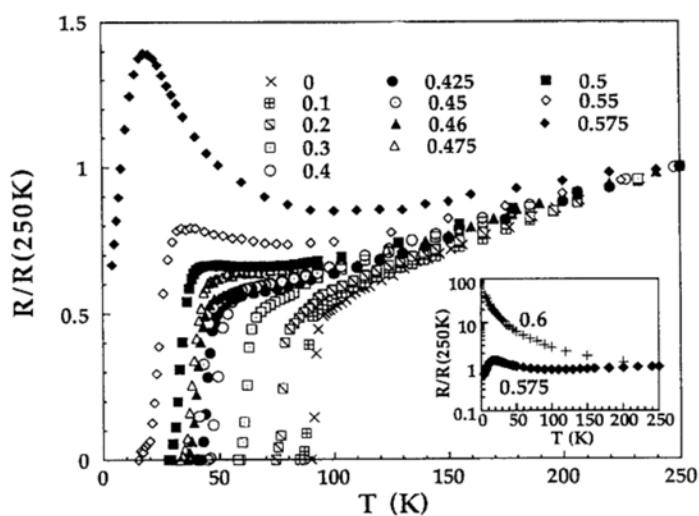
Apesar dos vários estudos, ainda permanece a questão de qual é o mecanismo responsável pela ausência de supercondutividade neste sistema. Muitos autores argumentam que é ne-

cessário que ocorra alguma hibridização para explicar certos resultados experimentais. Outros, porém, apresentam medidas que indicam uma valência maior que +3, descartando a possibilidade da hibridização. Além disto, especula-se a possibilidade da hibridização do Pr, não só no estado +3, mas também no +4, que pode ser o motivo pelo qual o praseodímio se distingue dos outros terras-raras, estáveis no estado +3 [24].

2.6 Os Compostos (Y_{1-x}Pr_x)Ba₂Cu₃O_{7-δ} e [YBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{1-y} - [PrBa₂Cu₃O_{7-δ}]_y

Apesar do composto PrBa₂Cu₃O_{7-δ} não apresentar a fase supercondutora, quando é feita a substituição parcial do íon de Pr no sítio do Y, segundo a estequiometria (Y_{1-x}Pr_x)Ba₂Cu₃O_{7-δ} (YPrBCO), observa-se a supercondutividade deste sistema para $x \leq 0,55$ [11,33]. Na Figura 2.8 são apresentadas curvas R x T para o sistema YPrBCO-policristalino, onde é possível observar a supressão do estado supercondutor com o aumento da concentração de praseodímio, suprimindo por completo para $x > 0,55$.

Figura 2.8: Medida da resistência elétrica, normalizada em T = 250 K, realizada em amostras policristalinas de (Y_{1-x}Pr_x)Ba₂Cu₃O_{7-δ} em função da temperatura, para diversas concentrações de Pr. Em destaque, no canto inferior, as curvas para $x = 0,575$ e $0,6$.



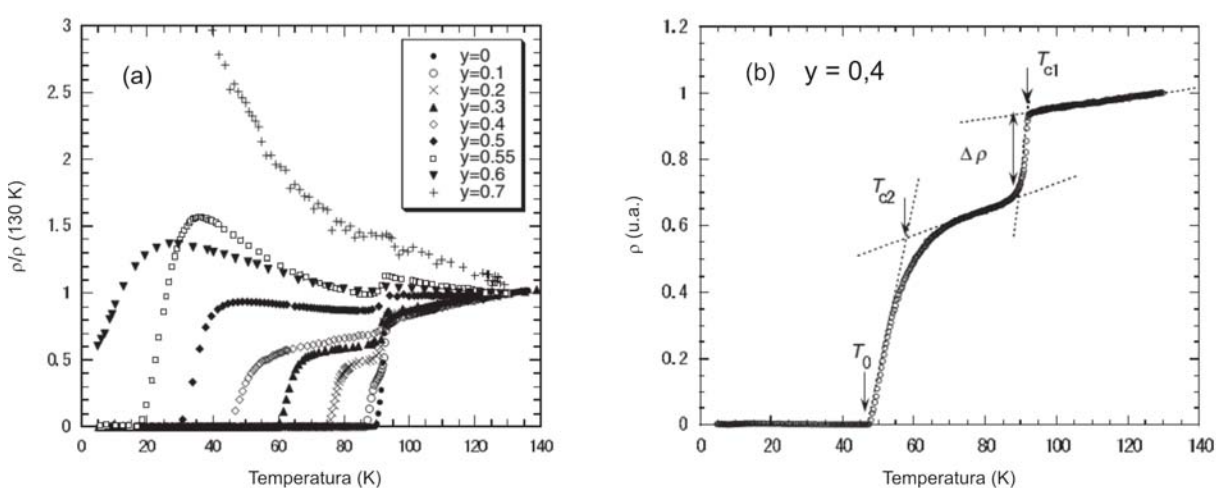
Fonte: MUROI, M. et al. Percolative superconducting transition in Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O₇. **Physica C: Superconductivity**, Volume 216, n. 3-4, p. 345-364, November 1993.

Na Figura 2.8 evidencia-se que o aumento da dopagem de Pr resulta, não só num de-

créscimo na temperatura crítica, como também provoca o surgimento de um comportamento semicondutor, na região normal para concentrações superiores a 0,46. Outra consequência da dopagem é o aumento dos parâmetros de rede no sistema YPrBCO com o aumento da concentração de Pr [29], que é um comportamento esperado, visto que o raio iônico do íon de Pr é maior que o do Y.

Resultados semelhantes são obtidos em amostras policristalinas de [YBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{1-y} - [PrBa₂Cu₃O_{7-δ}]_y, onde também é observada a supressão da supercondutividade com o aumento da dopagem, desaparecendo para $y > 0,55$, como mostrados na Figura 2.9 (a). Contudo, este sistema demonstra uma peculiar transição resistiva com duas temperaturas críticas (T_{C1} e T_{C2}), como indicado na Figura 2.9 (b). Outra característica muito interessante é o comportamento das transições, uma vez que a "segunda transição" ($T < T_{C1}$) é alargada com o aumento da dopagem, ou seja, o intervalo $T_{C1} - T_{C2}$ aumenta com o acréscimo de y , enquanto T_{C1} não é alterado de forma significativa.

Figura 2.9: a) Transição resistiva medida em amostras policristalinas de [YBa₂Cu₃O_{7-δ}]_{1-y} - [PrBa₂Cu₃O_{7-δ}]_y, para vários valores de dopagem (indicado por y), no qual nota-se claramente a presença de duas transições. O valor de ρ é normalizado em $T = 130$ K. b) Medida referente à $y = 0,4$, onde as duas transições resistivas, em T_{C1} e T_{C2} , ficam evidentes. Enquanto T_{C1} não demonstra alterações com o aumento de y , o valor de T_{C2} é drasticamente reduzido.

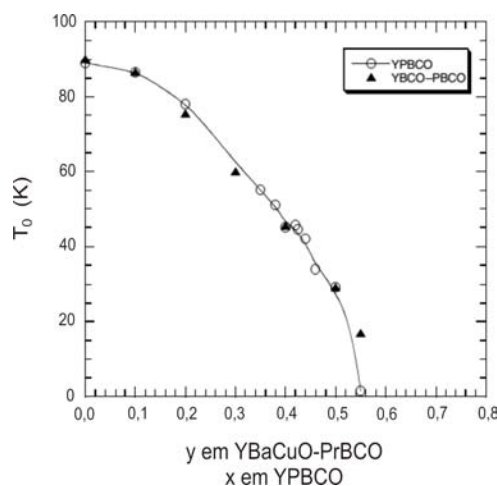


Fonte: Adaptado de YOSHIDA, K. et al. Transport behaviour due to structural control of cuprate composites YBa₂Cu₃O_{7-δ} - PrBa₂Cu₃O_{7-δ}. **Superconductor Science and Technology**, Volume 16, n. 6, p. 720-725, 2003.

A explicação para este comportamento, como sugerida por Yoshida [33], consiste na presença de três fases neste sistema, YBa₂Cu₃O_{7-δ}, PrBa₂Cu₃O_{7-δ} e Y_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ}. Desta forma, na interface dos contornos de grãos do YBCO é formada a fase YPrBCO, as-

sim, T_{C1} está relacionada a transição supercondutora dos grãos de YBCO, que resulta num decréscimo de $\Delta\rho$ na resistividade (Figura 2.9 (b)). Contudo, a fase YPrBCO apresenta um T_C menor que esta última e, conseqüentemente, o sistema não se encontra completamente num estado de resistência nula, o que causa o espalhamento dos elétrons. O estado supercondutor do sistema como um todo só ocorre para $T < T_{C2}$, temperatura na qual os grãos de YPrBCO também se tornam supercondutores. O que explica porque T_{C1} permanece praticamente inalterado com o aumento de y , ao passo que T_{C2} é fortemente reduzido. Ao comparar a temperatura de resistência nula (T_0 na figura) para os compostos $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y} - [\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ e $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, em função das concentrações x e y , se observa uma boa concordância entre estas, como mostrado na Figura 2.10. Este resultado mostra que a segunda transição está, de fato, relacionada à transição supercondutora da fase YPrBCO, mostrando a coerência da hipótese levantada.

Figura 2.10: Comparação entre as temperaturas de resistência nula (T_0) obtidas para os sistemas $[\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_{1-y} - [\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}]_y$ e $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, demonstrando uma boa concordância, com exceção a concentração de $y = 0,55$.



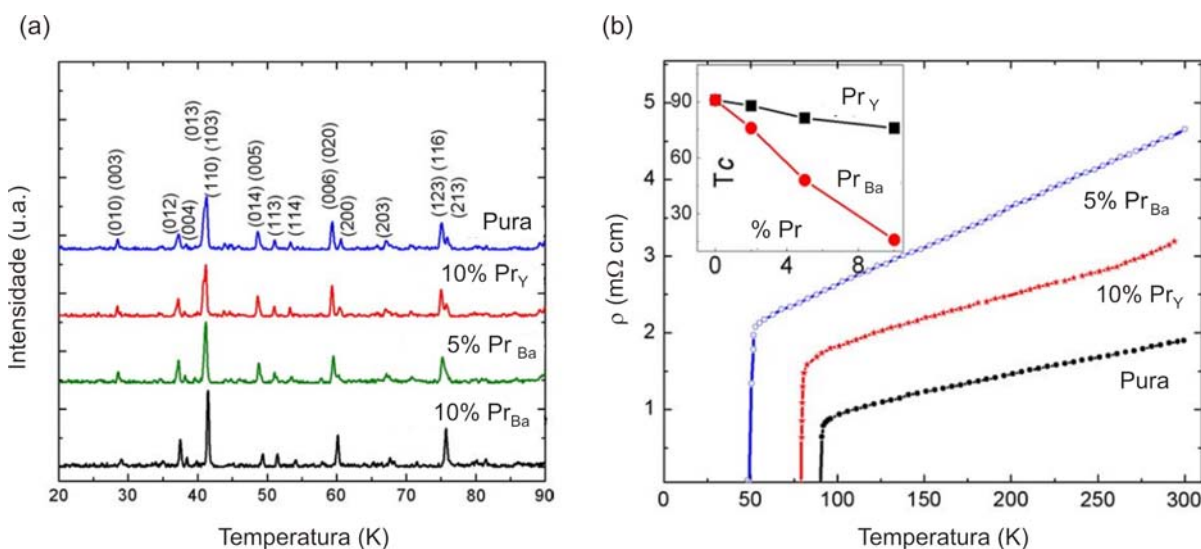
Fonte: Adaptado de YOSHIDA, K. et al. Transport behaviour due to structural control of cuprate composites $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} - \text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Superconductor Science and Technology**, Volume 16, n. 6, p. 720-725, 2003.

A supressão do estado supercondutor no sistema YPrBCO, que ocorre com o aumento da concentração de Pr, muitas vezes é atribuída aos mecanismos descritos anteriormente na seção 2.5, os quais, todavia, não estão bem esclarecidos. No entanto, alguns autores atribuem a destruição da supercondutividade, não somente a estes processos isolados, mas principalmente devido a tendência do íon de Pr em ocupar o sítio do Ba (Pr_{Ba}), ao invés do Y (Pr_Y), como

esperado [34, 35, 36, 37]. Isso se deve, análogo ao caso do La (seção 2.2), a semelhança entre o valor dos raios iônicos do Pr⁺³ (1,013 Å) e do Ba⁺² (1,34 Å), quando comparados ao do Y⁺³ (0,893 Å) [37].

Na Figura 2.11 (a) é apresentada uma série de difratogramas obtidos de amostras policristalinas, produzidas com o íon de Pr substituindo o Y ($Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) e o Ba ($YPr_{2x}Ba_{2-2x}Cu_3O_{7-\delta}$), no qual é possível observar apenas diferenças sutis ($2\theta \approx 60^\circ$ e 75°), referentes a Pr_{Ba}. Entretanto na Figura 2.11 (b), observa-se que Pr_{Ba} causa um significativo aumento no valor da resistividade elétrica, quando comparado a Pr_Y. Além disso, verifica-se que o T_C é mais fortemente reduzido com a concentração de praseodímio com Pr_{Ba} que para Pr_Y, como destacado no canto esquerdo superior da Figura 2.11 (b). Este resultado mostra claramente que o estado supercondutor é muito mais afetado quando o Pr entra no sítio do Ba do que quando entra no sítio do Y.

Figura 2.11: a) difratogramas de raios X obtidos em amostras policristalinas de $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $Y(Pr_xBa_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$. A mudança de Pr_Y para Pr_{Ba} causa apenas sutis diferenças nos picos $2\theta \approx 60^\circ$ e 75° dos difratogramas. b) medidas da resistividade elétrica, em função da temperatura, mostrando que a supressão do estado supercondutor é maior quando Pr_{Ba} que para Pr_Y. Em destaque no canto esquerdo superior a dependência de T_C com a concentração de Pr.

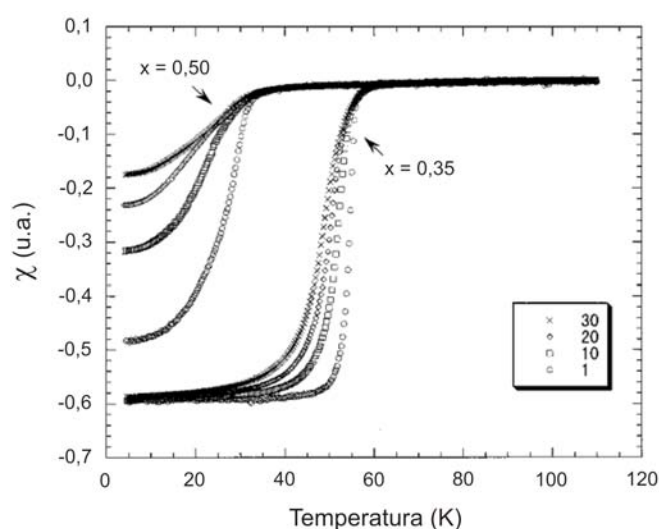


Fonte: SINGHAL, R. K. A comparative study of Pr substitution at Y and Ba sites in YBa₂Cu₃O₇. **Materials Letters**, Volume 65, n. 5, p. 825-827, March 2011.

Outra abordagem dada a supressão da supercondutividade no sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ está baseada em um processo de percolação bidimensional [38, 39]. Esta abordagem considera que a supercondutividade ocorre essencialmente no planos de CuO₂.

Neste modelo, o composto YPrBCO é considerado como uma mistura cristalina constituída por celas unitárias de YBCO (Y-cela) e PrBCO (Pr-cela). Desta maneira, as supercorrentes podem percolar somente através dos caminhos formados por Y-cela, os quais vão desaparecendo com o aumento da dopagem de Pr, o que causa a gradual destruição da supercondutividade. Na Figura 2.12 é mostrada a dependência da susceptibilidade magnética (χ) com a temperatura, para as concentrações $x = 0,35$ e $0,5$ de praseodímio, as quais evidenciam como χ varia com o aumento do campo magnético aplicado. Nota-se que a medida referente à $x = 0,5$ é mais fortemente afetada pelo aumento do campo que para $x = 0,35$.

Figura 2.12: Medida da susceptibilidade magnética contra temperatura, realizada em amostra policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, para $x = 0,35$ e $0,5$, na presença de campo magnético externo. Os valores 1, 10, 20 e 30 se referem aos campos 0,1, 1, 2 e 3 Oe, respectivamente. Fica evidente que a amostra com $x = 0,5$ é muito mais sensível ao aumento do campo do que para $x = 0,35$.

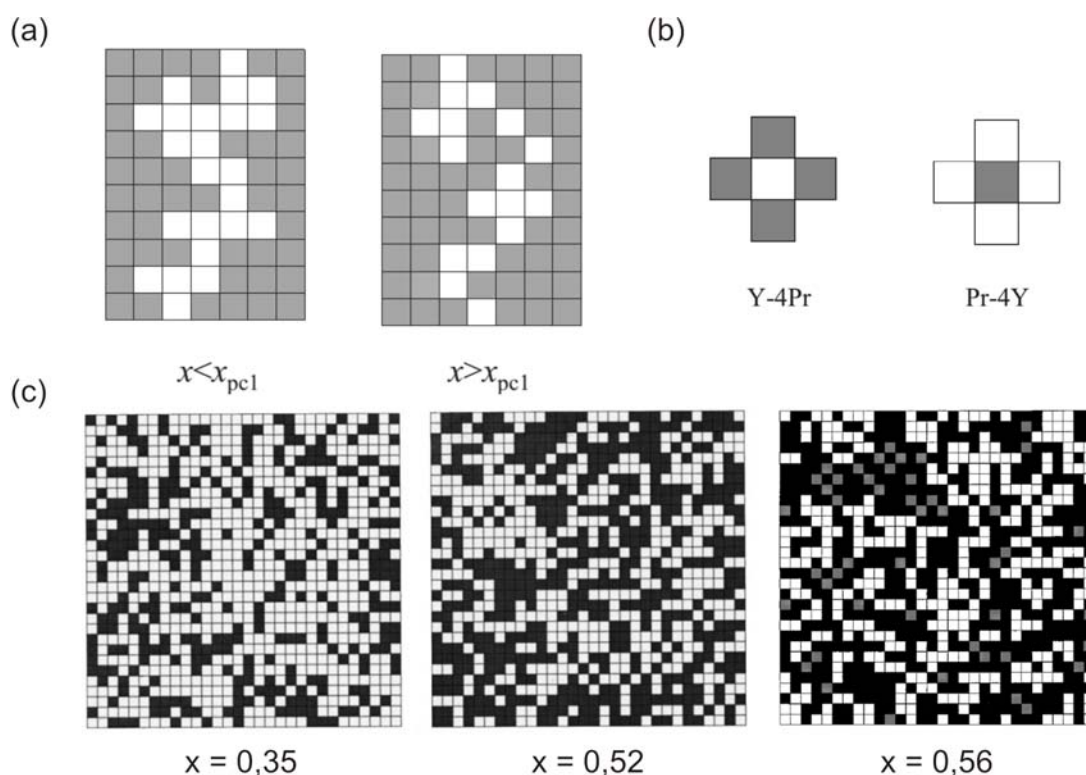


Fonte: Adaptado de YOSHIDA, K. Percolation process on the superconducting paths in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, Vol. 60, n. 13, p. 9325-9328, October 1999-I.

Esse comportamento indica a existência de um primeiro valor limite de dopagem, que equivale a $x_{pc1} = 0,41$ [40], o qual separa os caminhos de percolação em dois grupos: para $x < x_{pc1}$, onde os caminhos são formados pela conexão direta entre os vizinhos mais próximos de Y-cela e, para $x > x_{pc1}$, constituídos pela junção dos cantos das celas unitárias de YBCO. Estes dois grupos são ilustrados na Figura 2.13 (a) (os quadrados claros se referem ao YBCO), pela qual se verifica que as ligações formadas para $x > x_{pc1}$ são fracas, comparada a $x < x_{pc1}$, o que indica o porquê a medida de χ , para $x = 0,5$, é mais afetada pelo aumento do campo.

Entretanto, com o aumento da dopagem de Pr pode ocorrer de uma Y-cela ficar completamente cercada por Pr-cela (Figura 2.13 (b)). Isso provocaria a hibridização do Pr com os planos de CuO_2 da Y-cela, uma vez que estes são comuns a ambas as celas unitárias. Como resultado disto, esta cela Y-4Pr passa a se comportar como uma Pr-cela, ou seja, um isolante, indicado pelos quadrados cinzas escuros da Figura 2.13 (c) (para $x = 0,56$). Contudo, o contrário também pode ocorrer (Pr-4Y), esta cela unitária passa então a se comportar se fosse uma Y-cela, contribuindo para a percolação. Porém, quando o sistema atinge uma segunda dopagem limite, $x_{pc2} = 0,59$ [40], não existem mais caminhos para que ocorra a percolação, então a supercondutividade é destruída completamente. Apesar do modelo de percolação fornecer os valores x_{pc1} e x_{pc2} , os limites que são observados experimentalmente são $x_1 = 0,44$ e $x_2 = 0,55$, chamados de limites virtuais [38], os quais constituem um intervalo menor que o previsto no modelo.

Figura 2.13: a) representação dos dois grupos de caminhos, onde os quadrados claros representam as celas unitárias de YBCO e os escuros as de PrBCO; b) representação do caso onde uma cela unitária de YBCO é cercada por quatro de PrBCO (Y-4Pr) e vice-versa (Pr-4Y); c) visão perpendicular aos planos de CuO_2 . Os quadros representam um sistema de 30×30 , com $x = 0,35$, $0,52$ e $0,56$ organizados da esquerda para a direita, respectivamente.



Fonte: Adaptado de YOSHIDA, K. Percolation process on the superconducting paths in $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physical Review B**, Vol. 60, n. 13, p. 9325-9328, October 1999-I.

Capítulo 3

Transição Resistiva, Modelo de Bean para a Corrente Crítica e Propriedades Mecânicas

3.1 Introdução

Neste capítulo serão tratados e discutidos alguns aspectos dos materiais supercondutores. Primeiro será discutida a transição normal supercondutora, considerando que a mesma ocorre em duas etapas, como observado nos sistemas granulares. Inicialmente, a supercondutividade se estabelece dentro dos grãos e num segundo momento ela ocorre entre os mesmos quando, então, todo o volume passa a se comportar como um único supercondutor. Em seguida, será discutido como a transição de fase normal supercondutora é influenciada pelas flutuações térmicas, as quais são tratadas a partir da teoria de Ginzburg-Landau. Na sequência será apresentado o modelo de estado crítico de Bean seguido, por fim, com uma discussão a respeito das propriedades mecânicas dos materiais supercondutores. Estes dois últimos aspectos apresentam relevante interesse para possíveis aplicações tecnológicas, os quais serão discutidos com base em modelos teóricos de técnicas utilizadas neste trabalho.

3.2 Transição de Fase Resistiva em Supercondutores e as Flutuações Térmicas

A transição de fase supercondutora é caracterizada não por uma alteração estrutural, mas sim como uma mudança nas propriedades eletrônicas do sistema [6]. Esta transição é classificada como uma transição de fase de segunda ordem, ou seja, que ocorre sem a presença de calor latente. A evidência experimental do evento de uma transição de fase em supercondutores aparece, entre outras medidas, nas curvas de calor específico, as quais demonstram uma mudança abrupta em T_C [7].

Em 1950, Ginzburg e Landau desenvolveram uma teoria fenomenológica derivada dos trabalhos de Landau para a transição de fase de segunda ordem. Esta, assim chamada de Teoria de Ginzburg-Landau (GL) para transição de fase supercondutora, é uma teoria do tipo campo médio que utiliza uma função de onda ψ para descrever o estado supercondutor [41]. Esta também desempenha o papel de parâmetro de ordem do sistema e pode ser escrita da seguinte forma

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{i\phi(\vec{r})} \quad (3.1)$$

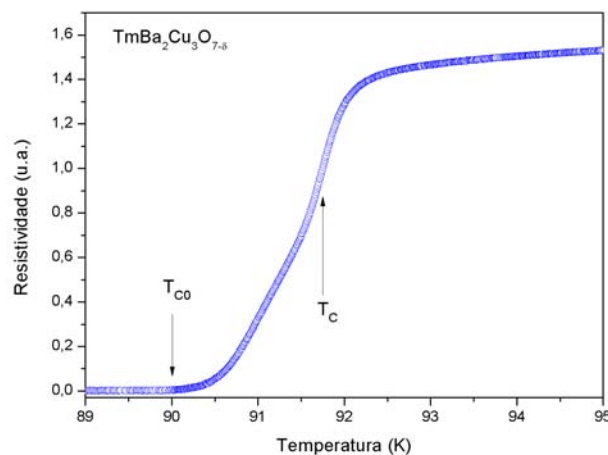
onde $|\psi(\vec{r})|$ fornece a amplitude do parâmetro de ordem e $\phi(\vec{r})$ a fase. O módulo quadrado da amplitude de $\psi(\vec{r})$ tem um importante significado físico, ele representa a densidade de pares de Cooper n_S do sistema, ou seja [41]

$$|\psi(\vec{r})|^2 = n_S \quad (3.2)$$

Assim, quando o sistema está abaixo de T_C , os pares de Cooper estão presentes, portanto, tem-se que $\psi(\vec{r}) \neq 0$. Entretanto, para $T > T_C$, os elétrons se comportam como em um condutor normal e, desta forma, $\psi(\vec{r}) = 0$ [7]. Contudo, as flutuações térmicas presentes no sistema podem induzir a formação de pares de Cooper em algumas regiões, mesmo em temperaturas ligeiramente acima de T_C . Esses pares de Cooper, embora metaestáveis, podem se movimentar sem serem espalhados, o que resulta num pequeno incremento na condutividade

do material, chamada de paracondutividade. Isso faz com que a curva da resistividade, em função da temperatura, apresente um desvio do comportamento linear acima de T_C (Figuras 3.1), o que é atribuído principalmente às flutuações na amplitude do parâmetro de ordem da Equação (3.1).

Figura 3.1: Medida da resistividade elétrica contra temperatura, realizada em uma amostra policristalina de $TmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Observa-se que na região pouco acima de T_C a curva de resistividade foge do comportamento linear, apresentando um "arredondamento" seguido de uma redução gradual no valor da resistividade.



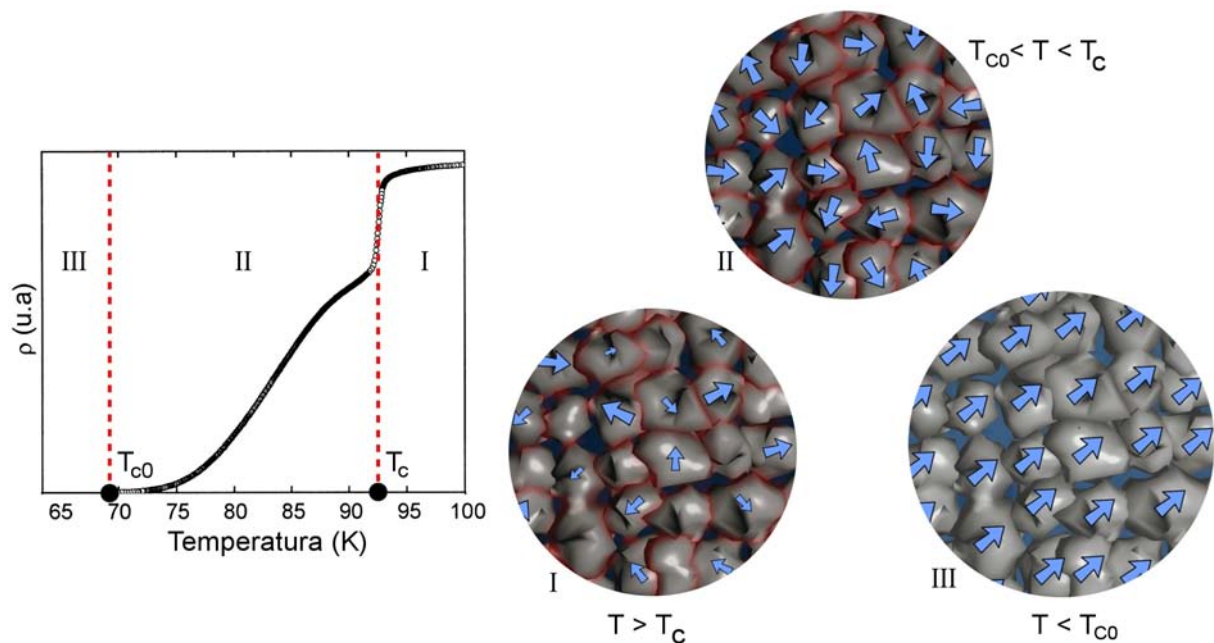
Fonte: OPATA, Y. A. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos no Sistema Supercondutor $Tm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 2011, 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

Quando a temperatura é reduzida abaixo de T_C , os grãos que constituem o material passam para o estado supercondutor, ponto no qual a amplitude de $\psi(\vec{r})$ assume um valor constante. No entanto, como as cerâmicas supercondutoras são compostas por vários grãos, mesmo abaixo da temperatura crítica o sistema apresenta alguma resistência elétrica, a qual é atribuída às ligações fracas existentes entre os grãos supercondutores. Desta forma, a corrente elétrica, ao passar de um grão para outro, sofre espalhamento, o que contribui com alguma resistência ao sistema. Esse efeito, para $T < T_C$, é atribuído às flutuações na fase $\phi(\vec{r})$ do parâmetro de ordem, uma vez que $\psi(\vec{r})$ não varia nesta região de temperatura. Tal região é denominada de paracoerente.

Abaixo de determinada temperatura, denominada T_{C0} , o sistema passa a conduzir sem nenhuma dissipação de energia, região esta denominada de coerente. Nesta, tanto a amplitude como a fase do parâmetro de ordem não apresentam mais variações. Segundo esta descrição,

tem-se que a transição resistiva nos supercondutores ocorre em duas etapas: uma primeira transição em T_C , quando a supercondutividade se estabelece dentro de cada grão do material (transição intragranular), denominada transição normal-paracoerente; e outra em T_{C0} , referente à estabilização do estado supercondutor no sistema (transição intergranular), a qual é chamada de transição paracoerente-coerente. Tais transições estão ilustradas esquematicamente na Figura 3.2.

Figura 3.2: À esquerda é mostrada a transição resistiva ($\rho \times T$) para uma amostra supercondutora policristalina, a qual pode ser dividida em três regiões: I - paracondutora ($T > T_C$), II - paracoerente ($T_{C0} < T < T_C$) e III - coerente ($T < T_{C0}$). Os círculos à direita representam, através das setas em azul, as amplitudes ($|\psi(\vec{r})|$) e as fases ($\phi(\vec{r})$) do parâmetro de ordem de cada grão, referente a cada região da transição. Para $T > T_C$, tanto a amplitude (tamanho das setas) quanto a fase (direção) estão aleatoriamente distribuídos entre os grãos. Em $T_{C0} < T < T_C$, a amplitude para todos os grãos assume um valor único, enquanto que, para $T < T_{C0}$, tanto $|\psi(\vec{r})|$ como $\phi(\vec{r})$ não variam mais. As regiões em vermelho indicam as ligações fracas entre os grãos.

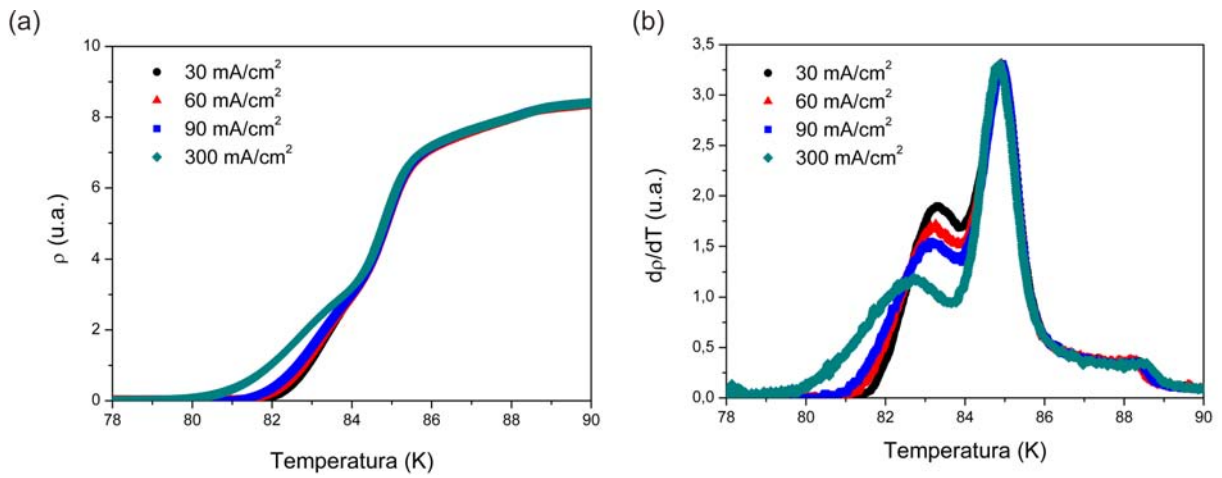


Fonte: PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor (Y - Er)Ba₂Cu₃O_{7-δ}**. 2010, 116 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

O caráter de uma transição em duas etapas pode ser observado nas curvas da derivada da resistividade, em função da temperatura, a qual é constituída de dois picos, como mostrado na Figura 3.3 (b). O primeiro máximo é referente a T_C , associada a estabilização da supercondutividade no interior dos grãos, enquanto o segundo, que precede o estado de resistência nula (T_{C0}), está relacionado a granularidade do sistema. Observa-se que o primeiro pico não é

alterado com a mudança da densidade de corrente aplicada (J), ao passo que o segundo é fortemente modificado. Outra notória característica é a redução do valor de T_{C0} com o aumento de J (Figura 3.3 (a)). A partir disso, pode-se concluir que esta segunda transição está, de fato, relacionada à granularidade do sistema, uma vez que, com o aumento da corrente, tem-se um maior número de espalhamentos, o que resulta no surgimento de resistência elétrica.

Figura 3.3: (a) transição resistiva para uma amostra policristalina de $Tm_{0,9}Pr_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde várias densidades de corrente foram aplicadas; (b) respectivas derivadas da resistividade em função da temperatura, onde se observa a presença de dois picos, sendo que o primeiro, equivalente a T_C , é estável com a variação de J . No entanto, o segundo é fortemente alterado.



Fonte: Adaptado de OPATA, Y. A. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos no Sistema Supercondutor $Tm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 2011, 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

3.2.1 Flutuações na Condutividade Elétrica para $T > T_C$

As expressões para o excesso de condutividade, ou a paracondutividade $\Delta\sigma$, foram obtidas primeiramente por Aslamasov e Larkin (AL) a partir da teoria BCS [42]. Os resultados obtidos por eles, comumente chamados de contribuição de AL, se mostram dependentes da dimensionalidade do sistema e são dadas por

$$\Delta\sigma_{AL}^{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)}\epsilon^{-\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$$\Delta\sigma_{AL}^{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d}\epsilon^{-1} \quad (3.4)$$

$$\Delta\sigma_{AL}^{1D} = \frac{\pi}{16} \frac{e^2 \xi(0)}{32\hbar s} \epsilon^{-\frac{3}{2}} \quad (3.5)$$

onde $\xi(0)$ é o comprimento de coerência em $T = 0$ K, ϵ é a temperatura reduzida, dada por $\epsilon = \frac{(T-T_C)}{T_C}$, d é a espessura do filme (para o caso bidimensional) e s é a área de seção transversal do fio (para o caso unidimensional).

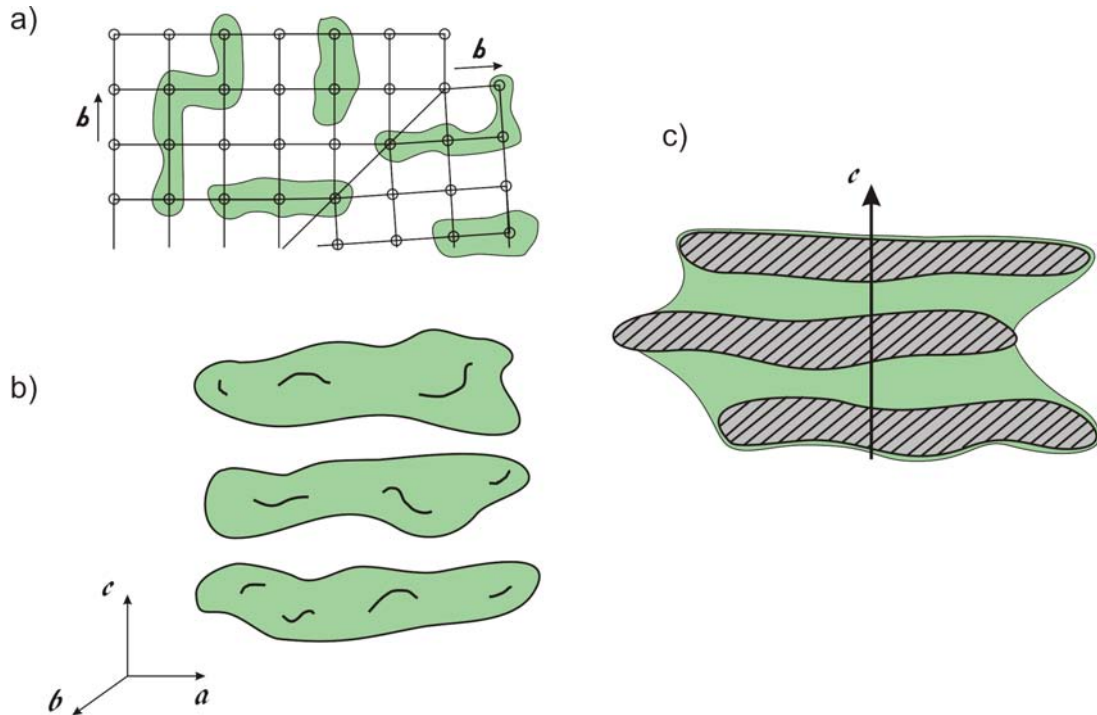
A interpretação dada para essa dependência com a dimensão do sistema [43] é ilustrada na Figura 3.4. Para o caso da Equação (3.5), a supercondutividade inicialmente se estabelece ao longo de caminhos unidimensionais, ou seja, as supercorrentes fluem por "linhas" supercondutoras metaestáveis, como ilustrado na Figura 3.4 (a). Este regime é descrito por uma lei de potência que diverge com expoente, chamado expoente gaussiano, com valor 3/2. Ocasionalmente, esses caminhos começam a interagir formando planos supercondutores (Figura 3.4 (b)), regime este que diverge com expoente gaussiano de valor 1, como pode-se ver na Equação (3.4). Por fim, a supercondutividade consolida-se num volume, por meio das interações entre os caminhos bidimensionais citados anteriormente (Figura 3.4 (c)). Este regime segue uma lei de potência, dada pela Equação (3.3), que diverge com o expoente gaussiano de valor 1/2.

À medida que a temperatura vai se aproximando de T_C , essas "ilhas" supercondutoras que surgem isoladamente sem interação, devido às flutuações térmicas, tornam-se grandes e passam a se correlacionar. Desta forma, nas proximidades imediatas de T_C , a teoria de GL deixa de ser válida, uma vez que esta consiste de uma teoria de campo médio, a qual não leva em conta as interações internas que ocorrem no sistema. Assim, as relações obtidas por Aslamasov e Larkin devem ser modificadas, tendo em vista que a paracondutividade irá divergir com expoentes diferentes dos previstos pelas Equações (3.3, 3.4, 3.5). Pela teoria de scaling dinâmico [44], para temperaturas muito próximas de T_C , a paracondutividade deve divergir da seguinte maneira

$$\Delta\sigma \sim \epsilon^{-\nu(2+z-d-\eta)} \quad (3.6)$$

onde ν é o expoente crítico para o comprimento de coerência, z é o expoente crítico dinâmico, d é a dimensionalidade do sistema e η leva em consideração o desvio da função de correlação

Figura 3.4: Esquema ilustrativo das interpretações dadas as contribuições de Aslamasov-Larkin. (a) a supercondutividade se estabelece ao longo de linhas; (b) planos formados pela interação dos caminhos unidimensionais; (c) estabilização da supercondutividade num volume, devido a comunicação entre os planos supercondutores.



Fonte: Adaptado de RODRIGUES, P. Jr. **Irreversibilidades magnéticas e flutuações na condutividade elétrica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 1994, 110 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

para o parâmetro de ordem em relação ao comportamento do tipo campo médio (considera-se em geral $\eta \sim 0$). Fazendo uso do Modelo 3D-XY [45], é possível calcular o valor de ν , que resulta em aproximadamente 0,67. Lobb [46] propôs que a região crítica, referente a $T \gtrsim T_C$, pode ser dividida em dois regimes, um estático e outro dinâmico. Para ambos os regimes os valores de ν e η permanecem inalterados, sendo $z = 2$ para o regime estático, o que resulta em

$$\lambda = -\nu(2 + z - d - \nu) = -0,67(2 + 2 - 3) \simeq -0,67 \quad (3.7)$$

onde λ é chamado de expoente crítico. Para a região ainda mais próxima de T_C , onde o sistema passa para o regime dinâmico, tem-se $z = 3/2$. Logo

$$\lambda = -0,67 \left(2 + \frac{3}{2} - 3 \right) \simeq -0,33 \quad (3.8)$$

3.2.2 Flutuações em Sistemas Inomogêneos

Os resultados encontrados por Aslamasov e Larkin foram obtidos considerando o caso de sistemas homogêneos, dos quais, os cupratos supercondutores de alta temperatura crítica não fazem parte. Isso deve a sua estrutura cristalina que, como mencionado no Capítulo 2, apresenta alta anisotropia. Além disso, a existência de defeitos estruturais localizados, presença de fases espúrias, poros, etc., caracterizam esses sistemas como inomogêneos. Assim, para descrever como a paracondutividade diverge nestes sistemas, o modelo mais adequado é o proposto por Char e Kapitulnik (CK) [47], o qual consiste numa reformulação da contribuição de AL [42]. Neste modelo, o estado supercondutor se estabelece por um processo de percolação entre os grãos supercondutores e o sistema é tratado com dimensão fractal \tilde{d} , ao invés de dimensão Euclidiana d .

Desta forma, considera-se que a paracondutividade respeita uma lei de potência dada por

$$\Delta\sigma \sim \epsilon^{(2-\tilde{d}/2)} \quad (3.9)$$

Logo, o sistema pode apresentar caminhos supercondutores, como os ilustrados na Figura 3.4, com dimensões fractais. Assim, pode-se ter expoentes gaussianos como, por exemplo, $\lambda_G = 1,25$, referente a uma dimensão intermediária 1D-2D ou $\lambda_G = 0,75$, que corresponderia a uma dimensão 2D-3D.

3.2.3 Flutuações na Condutividade Elétrica para $T < T_C$

Uma vez que o sistema se encontre abaixo de T_C , a fase supercondutora encontra-se estabilizada no interior dos grãos. Entretanto, é constatada a presença de resistência na amostra, a qual é atribuída à ativação/desativação das ligações fracas pela aplicação de correntes elétricas ou campos magnéticos. Para descrever a influência destas junções na condutividade foi proposto um Hamiltoniano de tunelamento de pares [48], dado por

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \quad (3.10)$$

em que J_{ij} é a energia de acoplamento Josephson entre os grãos i e j , $(\theta_i - \theta_j)$ é a diferença de fase entre eles e A_{ij} é dado por

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (3.11)$$

onde ϕ_0 é o quantum de fluxo magnético e a integral de linha do potencial vetor \vec{A} é avaliada entre o centro do grão i e seu vizinho j [49]. Tal modelo é análogo ao Hamiltoniano de um sistema de spins XY acoplados através da energia de troca J_{ij} .

De forma análoga à transição normal-paracoerente, espera-se que, quando o sistema seja resfriado até a temperatura de resistência nula (T_{C0}), o excesso de condutividade deva divergir segundo uma lei de potência do tipo

$$\Delta\sigma \sim \epsilon_0^{-s} \quad (3.12)$$

onde ϵ_0 é a temperatura reduzida, dada por $\epsilon_0 = \frac{(T-T_{C0})}{T_{C0}}$, e s é o expoente crítico que pode assumir valores da ordem de 3 [48].

3.3 O Modelo de Bean

3.3.1 O Movimento de deriva dos Vórtices (*Flux Flow*)

Como visto na seção 1.2.2, quando a intensidade do campo magnético B , aplicado em um supercondutor do tipo II, ultrapassa o valor H_{C1} , as linhas de campo (vórtices) permeiam a amostra de modo que B passa a ser diferente de zero no seu interior. Em virtude da presença de correntes circundando cada vórtice (correntes de blindagem), estes acabam se repelindo mutuamente, com uma densidade de força \vec{f} (por unidade de comprimento) dada por

$$\vec{f} = \vec{J}_S \times \vec{\phi}_0 \quad (3.13)$$

A equação acima refere-se às forças de interação entre todos os vórtices, as quais geram uma densidade de supercorrente total \vec{J}_S , atuando sobre um único vórtice, por onde passa um quantum de fluxo magnético $\vec{\phi}_0$ [50]. Portanto, um vórtice somente estará em equilíbrio num

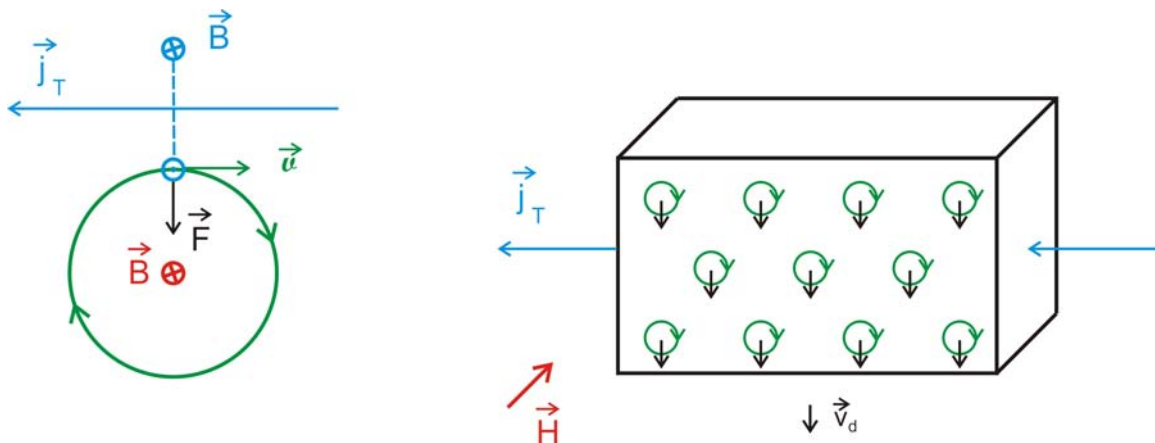
determinado ponto se \vec{J}_S for nula neste ponto. Isso ocorrerá se a rede se arranjar numa estrutura periódica (rede de Abrikosov) posto que, devido à repulsão mútua entre as linhas de campo, o resultado do aprisionamento de alguns vórtices ($\vec{f} = 0$) acarreta na imobilização da rede como um todo.

Ao aplicar uma corrente de transporte na amostra deve-se alterar o termo \vec{J}_S na Equação (3.13) para $\vec{J} = \vec{J}_T + \vec{J}_S$, onde \vec{J}_T refere-se à densidade de corrente de transporte. Devido à existência de \vec{J}_T no sistema, tem-se que

$$\vec{f} = (\vec{J}_T + \vec{J}_S) \times \vec{\phi}_0 \quad (3.14)$$

O que implica que, num sistema ideal, os vórtices estarão sujeitos a uma força oriunda da presença da corrente de transporte. Esta situação resulta num regime de deriva do fluxo magnético (*Flux Flow*), o qual ocorre com velocidade de deriva, supondo meio viscoso, \vec{v}_d , como ilustrado esquematicamente na Figura 3.5.

Figura 3.5: À esquerda é mostrado como se dá a interação entre o campo (em azul), gerado pela corrente de transporte (\vec{J}_T), e as supercorrentes (movimentando-se com velocidade \vec{v}), as quais circundam cada vórtice (em vermelho). À direita, movimento de deriva (\vec{v}_d) da rede de vórtices devido à aplicação de um corrente na amostra.



Fonte: o autor.

Uma vez que existe uma movimentação da rede de vórtices na amostra, haverá também a variação do fluxo de campo magnético no interior da mesma. Com isso, pela lei de indução de Faraday, uma força eletromotriz se estabelecerá no sistema, o que implicará na presença de um campo elétrico induzido, cuja orientação será paralela a \vec{J}_T [8, 51]

$$\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}_d \quad (3.15)$$

Por consequência, o campo \vec{E} induzido vai atuar como uma "voltagem resistiva", dissipando energia. Vale a pena ressaltar que não se trata de uma resistência provinda de espalhamento microscópico, contudo o efeito é o mesmo, tendo em vista que haverá perda de energia [7]. Portanto, mesmo o material estando no estado supercondutor, ele não apresentará resistência elétrica nula.

3.3.2 O Estado Crítico e o Modelo de Bean

Para que ocorra a formação de um vórtice é necessário que a supercondutividade seja destruída localmente, o que é penalizado com um custo energético ao sistema. Em razão disso, os vórtices tendem a se formar nos defeitos presentes no material (tais como fases espúrias, vacâncias, poros, etc.), regiões estas que, sendo não-supercondutoras, atuam como centros de aprisionamento de vórtices (*pinning*). Portanto, se houver um número suficiente de centros de aprisionamento, o movimento de deriva dos vórtices pode ser reduzido a um ponto que não haja mais dissipação, ou seja, uma situação na qual a resistividade elétrica volta a ser nula.

Assim, considerando o caso em que a densidade de força \vec{f} da Equação (3.14) seja contrabalaneada por uma "força de aprisionamento" \vec{f}_P , serão possíveis três regimes distintos: (i) $\vec{f} > \vec{f}_P$, onde ocorrerá o movimento dos vórtices; (ii) $\vec{f} < \vec{f}_P$, em que o sistema permanecerá estático sem dissipação; e (iii) $\vec{f} = \vec{f}_P$, chamado de estado crítico. A partir deste último regime, é possível determinar o valor da corrente acima do qual o sistema começa a dissipar energia. Considerando $\vec{f} = \vec{f}_P$ na Equação (3.14), tem-se

$$\vec{f} = \vec{J}_C \times \vec{\phi}_0 \quad (3.16)$$

onde foi considerado somente \vec{J}_C (neste caso igual a \vec{J}_T) porque, como já mencionado, a força proveniente das correntes \vec{J}_S não influenciam no movimento dos vórtices, devido ao arranjo periódico da rede (considerado neste modelo). Desta maneira, apenas as correntes de transporte (igual a \vec{J}_C) contribuem para o *flux flow* [7, 51]. Multiplicando a Equação (3.16) por N , que é

o número total de vórtices por unidade de área, obtêm-se a densidade de força \vec{F}_P (por unidade de volume), dada por

$$\vec{F}_P = \vec{J}_C \times N\vec{\phi}_0 = \vec{J}_C \times \vec{B} \quad (3.17)$$

de onde se obtém

$$F_P = J_C B \quad (3.18)$$

Agora, usando a equação de Maxwell $\nabla \times \vec{H} = \vec{J}$, pode-se reescrever (3.17), considerando $\vec{B} = B\hat{k}$, ou seja

$$\vec{F}_P = \nabla \times \vec{H} \times \vec{B} = \frac{dH}{dx} B\hat{i} \quad (3.19)$$

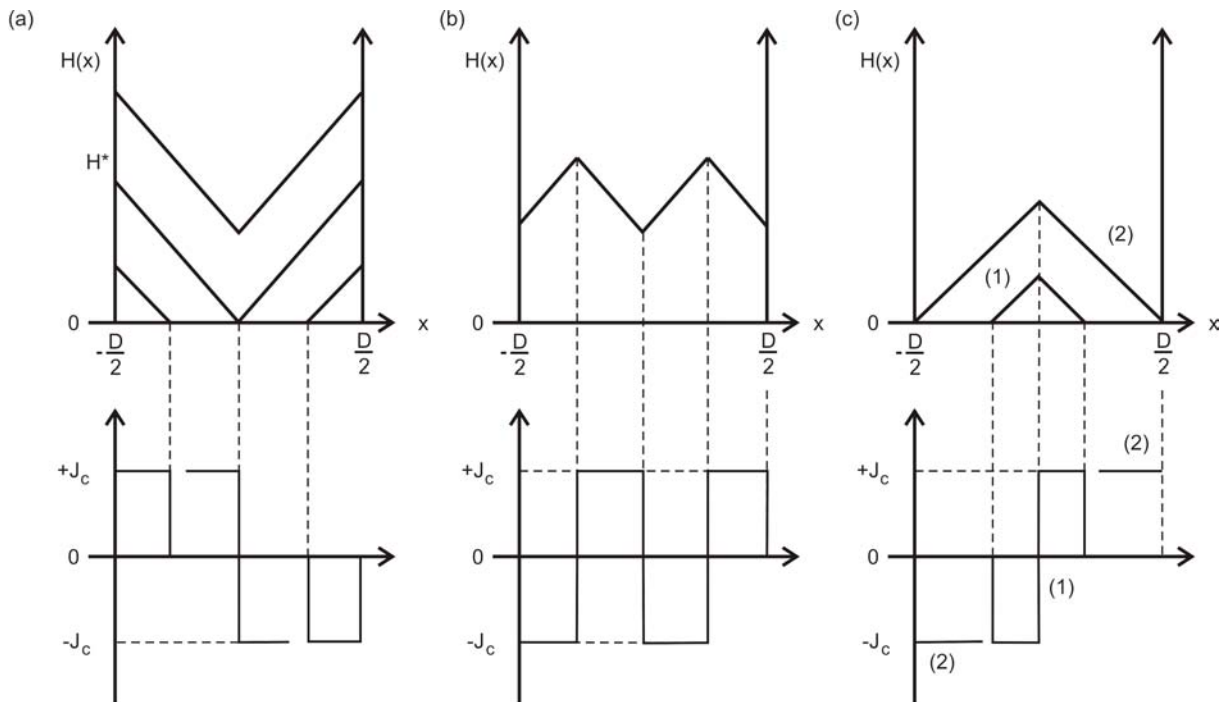
Igualando (3.18) com o módulo de (3.19), encontra-se a relação entre a densidade de corrente crítica J_C e o gradiente do campo no interior da amostra

$$J_C = \frac{dH}{dx} \quad (3.20)$$

Considerando-se agora a magnetização de uma lâmina supercondutora, de espessura D , com campo aplicado paralelamente a sua superfície. Aplicando, para este sistema, o modelo de Bean [50, 51, 63], o qual considera que J_C não depende do campo aplicado, assumindo apenas os valores: $+J_C$, 0 , $-J_C$, tem-se, como consequência, que dH/dx é uma constante. Portanto, a distribuição do campo no interior da amostra, no processo de magnetização, deve ser do tipo mostrado na Figura 3.6 (a), onde também é indicado o perfil da distribuição de J_C . Na Figura 3.6 (b) e (c), encontram-se ilustrados, esquematicamente, as distribuições interna de campo no processo de desmagnetização, juntamente com os respectivos perfis de J_C . O valor de H^* , presente no quadro (a), assinala o campo no qual o *front* de fluxo magnético atinge o centro da lâmina, dado por

$$H^* = \frac{1}{2} J_C D \quad (3.21)$$

Figura 3.6: (a) distribuição de campo e densidade de corrente no interior de uma lâmina supercondutora, de espessura D , gerados a partir do processo de magnetização. O campo H^* se refere ao valor no qual a *front* de fluxo atinge o centro da lâmina. (b) e (c) representam os perfis gerados no processo de desmagnetização da amostra, onde, no quadro (c), o campo é reduzido gradualmente à zero em (2) e invertido em (1). Os quadros (b) e (c) fazem parte do mesmo gráfico, como em (a), mas foram separados para melhor visualização. Nota-se que, mesmo com $H = 0$ em (c), resta fluxo magnético aprisionado no interior da amostra.



Fonte: o autor.

Devido aos processos de magnetização e desmagnetização verifica-se a ocorrência do evento da histerese, uma vez que fluxo magnético permanece aprisionado no interior da amostra mesmo após o campo magnético ser anulado. A partir da medida do ciclo de histerese ($M \times H$), tomando a diferença

$$\Delta M(H) = M^+ - M^- = H^* \tag{3.22}$$

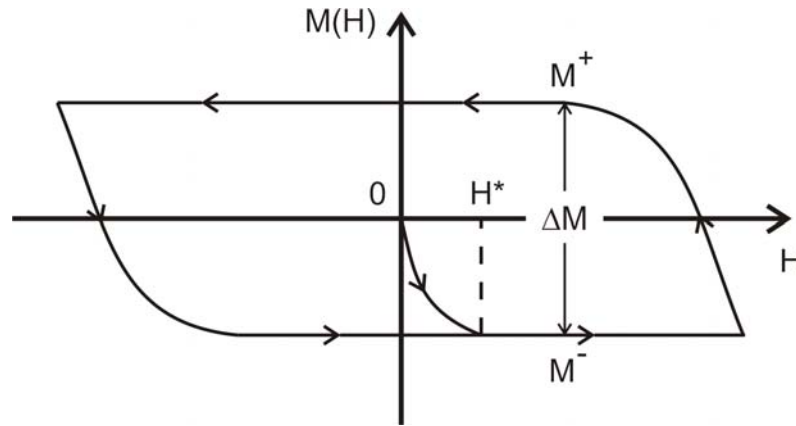
onde M^+ e M^- são os valores da magnetização de saturação máxima e mínima, respectivamente, como ilustrado na Figura 3.7.

Substituindo o resultado de (3.22) em (3.21), encontra-se que

$$J_C(H) = \frac{2\Delta M}{D} \tag{3.23}$$

Desta forma, com auxílio da medida de $M(H) \times H$, é possível determinar a densidade

Figura 3.7: Representação esquemática de um ciclo de histerese ($M \times H$), com J_C constante (modelo de Bean), onde M^+ e M^- são as magnetizações de saturação do sistema.



Fonte: o autor.

de corrente crítica (J_C) de amostras supercondutoras, como uma função de H . No entanto, como a expressão (3.23) foi determinada para o caso particular de uma lâmina de espessura D , segue que a expressão de $J_C(H)$ deva ser diferente para outras geometrias. Por exemplo, para uma amostra na forma de um paralelepípedo, com lados $a < b < c$ [52, 53, 54], tem-se

$$J_C(H) = \frac{20\Delta M}{a \left(1 - \frac{a}{3b}\right)} \quad (3.24)$$

de onde a e b formam o plano que é perpendicular a direção do campo magnético aplicado, com c paralelo ao mesmo.

3.4 Propriedades Mecânicas

Um dos principais fatores que dificultam a aplicação tecnológica direta das cerâmicas supercondutoras se refere às suas propriedades mecânicas, visto que em geral materiais cerâmicos são frágeis. Em decorrência disso, a produção de fios e fitas, requeridos na construção de linhas de transmissão entre outros, se torna inviável [55]. Sendo assim, se faz necessário não somente o estudo das propriedades elétricas e magnéticas de sistemas supercondutores, mas também a investigação das propriedades mecânicas que são fundamentais para aplicações tecnológicas. Por essa razão, esta seção é reservada ao estudo das propriedades mecânicas, especificamente, dureza (H) e módulo de elasticidade (E). Será também discutida a técnica de

indentação instrumentada, a qual foi empregada no presente trabalho.

3.4.1 Dureza

Um dos parâmetros de importância no estudo das propriedades mecânicas é a dureza, que pode ser definida como a resistência que o material oferece a deformação plástica localizada [56]. Entretanto, a dureza não é considerada uma propriedade física intrínseca do material, visto que seu valor difere para cada tipo de ensaio, por exemplo, ensaios de indentação instrumentada revelam valores diferentes para cada tipo de ponta utilizada (geometrias ou materiais diferentes). Posto isto, tem-se que a dureza é utilizada apenas como um parâmetro comparativo entre materiais [56].

Uma das maneiras mais comuns de determinação a dureza de um material consiste na aplicação de uma carga (P), por meio de uma ponta, geralmente de diamante, com determinada forma geométrica. Assim, pela medida da área de impressão (A) deixada pela ponta, é possível calcular H pela razão

$$H = \frac{P}{A} \quad (3.25)$$

onde a área A depende da geometria da ponta utilizada. Por exemplo, para uma ponta tipo Berkovich perfeita, que tem a forma piramidal regular de base triangular, tem-se [57]

$$H = \frac{P}{24,56h_c^2} \quad (3.26)$$

onde h_c é a profundidade de contato (ver Figura 3.9), a qual é determinada na medida de indentação instrumentada, discutida na seção 3.4.3. Os valores típicos de dureza encontrados para o sistema REBa₂Cu₃O_{7- δ} variam entre 3 e 12 GPa [58, 59, 60, 61, 62], sendo os menores valores encontrados em amostras policristalinas e os maiores em sistemas texturizados.

3.4.2 Módulo de Elasticidade

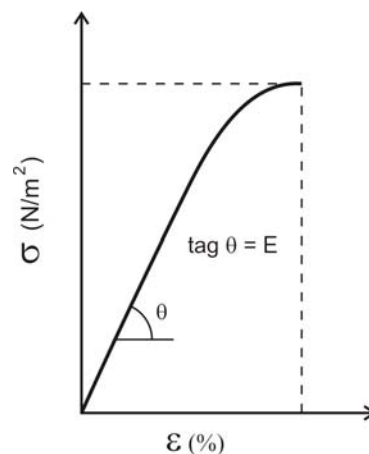
Outro parâmetro de importância, no que diz respeito às propriedades mecânicas, é o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E), o qual mede a resistência a deformações

elásticas [56]. A aplicação de carga em tensão ou compressão σ (dada em N/m^2) sob um material resulta numa pequena deformação ϵ (dada em porcentagem) local. Para pequenos deslocamentos, a amostra apresenta um comportamento elástico, ou seja, o sistema retorna a forma original ao se retirar a carga aplicada. Este regime linear, ilustrado na Figura 3.8, é descrito pela Lei de Hooke, dada por

$$\sigma = E\epsilon \quad (3.27)$$

onde E (modulo elástico) é definido como a razão entre σ e ϵ [63]. Sendo assim, quanto maior o valor de E , menor será a deformação sofrida em resposta a aplicação de carga, o que equivale a dizer que o material será mais rígido.

Figura 3.8: Curva da tensão aplicada σ , dada em N/m^2 , como função da deformação ϵ registrada no material, expressa em porcentagem.



Fonte: o autor.

O módulo de elasticidade, diferentemente da dureza, é uma propriedade física do material, que está diretamente relacionada às ligações químicas entre os seus átomos constituintes. Do ponto de vista atômico, ao ser aplicada uma força em uma amostra, ocorre o deslocamento dos planos atômicos de suas posições de equilíbrio. Para pequenos deslocamentos, onde não haja o rompimento das ligações químicas, os planos voltam as suas posições iniciais com a retirada da força externa, o que explica o comportamento linear [55]. Desta maneira, é esperado que a adição ou substituição de átomos num composto, o que promove uma alteração tanto estrutural quanto nas ligações químicas, resulte na modificação do módulo de elasticidade.

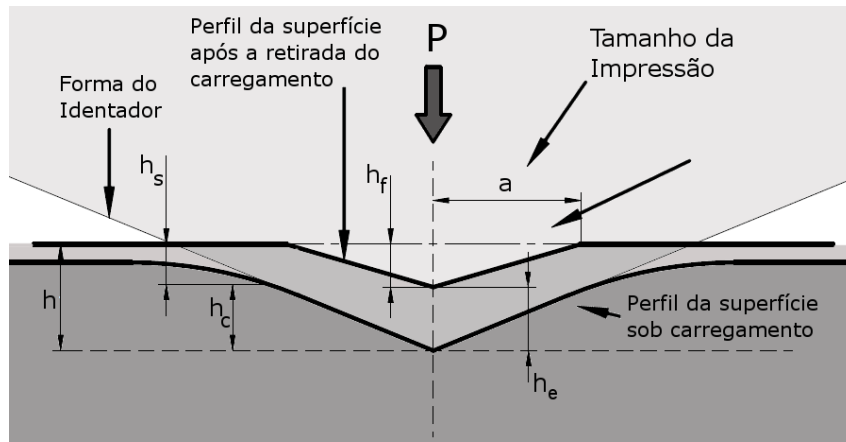
Os valores encontrados na literatura para o módulo de elasticidade, medido no sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, estão entre 80 e 200 GPa [58, 59, 60, 61, 62, 64]. Devido à alta anisotropia estrutural deste sistema, são obtidos valores distintos de E para cada orientação cristalina. Medidas realizadas por Goyal et al. [62], em amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, encontraram valores da ordem de 180 GPa para indentações feitas no plano a(b)c e 140 GPa para o plano ab.

3.4.3 Indentação Instrumentada e o Método de Oliver e Pharr

O teste de indentação instrumentada é uma técnica que permite determinar propriedades mecânicas, como a dureza e o módulo de elasticidade de materiais, mesmo em amostras com tamanhos reduzidos, como o caso de filmes finos. Ela se baseia na aplicação de uma carga, que pode variar entre $0,1 \mu\text{N}$ a 500 mN, por meio de uma ponta, geralmente de diamante, com determinada forma geométrica. Comumente utiliza-se pontas do tipo Berkovich, que tem a forma piramidal de base triangular, com as respectivas faces fazendo um ângulo de $65,3^\circ$ com a sua base [57]. Diferentemente de outras técnicas convencionais, onde se determina a dureza, por exemplo, pela medida da área impressa pela ponta após o alívio da carga (dureza Vickers), na indentação instrumentada, o que se usa é a profundidade de contato do penetrador (h_c). Durante o processo de medida, são monitorados a carga aplicada, o tempo e a profundidade atingida pela ponta. Este último é medido por meio de um sistema de capacitores, o que permite determinar deslocamentos da ordem de nm, o que dá a técnica o nome de nanoindentação.

A medida é realizada aplicando-se uma carga, com o tempo de carregamento pré-estabelecida, até um dado valor máximo. A carga é então mantida constante por um tempo para que haja a acomodação das tensões, seguida pelo descarregamento gradual. No processo de carregamento são geradas tanto deformações plásticas como elásticas na superfície da amostra, de modo que, na carga máxima, a profundidade de contato medida é h . Devido a isso, no descarregamento, tem-se uma recuperação elástica da superfície (h_e), o que altera a profundidade da impressão deixada pela ponta, h_f . A amostra pode se deslocar elasticamente no perímetro da indentação causando uma deflexão (h_s) nas bordas do contato entre a ponta do penetrador e a superfície do material, como ilustrado na Figura 3.9. Em decorrência disto, a profundidade efetiva de contato entre a ponta e a amostra é h_c .

Figura 3.9: Representação esquemática da seção de teste durante o processo de carregamento e descarregamento. Nesta, h_f é a profundidade residual e h_e a profundidade devida à recuperação elástica.



Fonte: PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor (Y - Er)Ba₂Cu₃O_{7-δ}**. 2010, 116 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

Os resultados obtidos na indentação instrumentada são curvas de carregamento e descarregamento (Figura 3.10), as quais são analisadas pelo método de Oliver e Pharr [65]. O método fornece um modo de calcular os valores de H e E em função da profundidade de contato do penetrador.

Para determinar o valor de dureza de indentação, dada pela relação (3.26), faz-se necessário saber o valor de h_c , uma vez que P , carga aplicada, é conhecida. Pela Figura 3.9, tem-se que a profundidade total que a ponta penetra na amostra, em qualquer instante de tempo, é

$$h = h_s + h_c \quad (3.28)$$

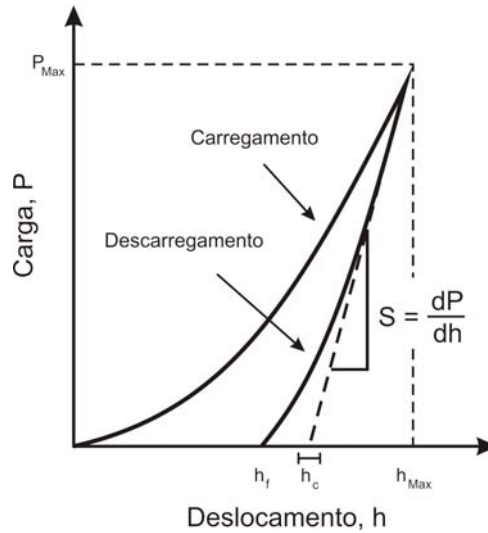
logo, no valor de carga máxima, obtêm-se

$$h_c = h_{Max} - h_s \quad (3.29)$$

O valor de h_s , por sua vez, é dado pela relação [65]

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{Max}}{S} \quad (3.30)$$

Figura 3.10: Ilustração esquemática do ciclo de carregamento e descarregamento, obtido pela indentação instrumentada. Pode-se perceber que, no carregamento, a amostra sofre uma deformação elástica e também plástica, visto que, no descarregamento, a curva se desloca de uma profundidade h_f da posição inicial. O parâmetro S representa a rigidez elástica de contato, obtida pela inclinação nos primeiros estágios da curva de descarregamento, enquanto a barra indicada por h_c (profundidade de contato) fornece os seus possíveis valores.



Fonte: Adaptado OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. **J. Mater. Res.**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, Jun. 1992.

onde ε é uma função que depende da geometria do indentador, sendo 0,75 para uma ponta Berkovich, P_{Max} é a carga máxima aplicada e S é a rigidez elástica de contato. Esta última é definida como sendo a inclinação da porção inicial na curva de descarregamento (Figura 3.10), nos primeiros estágios da recuperação elástica. Isto é

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (3.31)$$

Então, substituindo (3.30) em (3.29) e, combinando o resultado obtido com (3.26) para a carga máxima, encontra-se uma expressão para calcular a dureza de indentação (para uma ponta tipo Berkovich perfeita), escrita como

$$H = \frac{P_{Max}}{24,56} \left(\frac{S}{Sh_{Max} - \varepsilon P_{Max}} \right)^2 \quad (3.32)$$

Durante o processo de carregamento e descarregamento, tanto a amostra como a ponta sofrem deformação elástica, de modo que o resultado conjunto destas pode ser expresso por um

módulo de elasticidade reduzido E_r , expresso na forma [65]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.33)$$

de onde ν é a razão de Poisson¹ e E é o módulo de elasticidade da amostra (sem índice) e da ponta do indentador (com o índice i). O módulo reduzido é relacionado à rigidez elástica de contato pela expressão [65]

$$S = \frac{2\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad (3.34)$$

onde β é uma constante adimensional, que depende da geometria da ponta. Nesta relação, A é a área projetada de contata, a qual é determinada não pela medida da área em si, mas calculada a partir de uma função de h_c [65]. Desta forma, para uma ponta real, tem-se

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^{\frac{1}{2}} + C_3 h_c^{\frac{1}{4}} + \dots + C_8 h_c^{\frac{1}{128}} \quad (3.35)$$

Os coeficientes C_i do polinômio acima são determinados por curvas de ajuste experimentais. Para o caso de uma ponta tipo Berkovich ideal, tem-se $C_0 = 24,56$ e os outros coeficientes nulos. Desta forma, obtêm-se a área utilizada em (3.26).

Assim, pelas curvas de carregamento e descarregamento, pode-se determinar A e S , com os quais é possível encontrar o valor de E_r através da Equação (3.34). Uma vez que se conheçam os valores das razões de Poisson da amostra e do indentador, bem como o módulo de elasticidade deste último, torna-se viável o cálculo de E da amostra pela Equação (3.33).

¹Razão entre a deformação transversal e a deformação longitudinal de um corpo tridimensional, ou seja [56]

$$\nu \equiv -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z}$$

Capítulo 4

Processamento e Técnicas de Caracterização de Amostras Supercondutoras Texturizadas

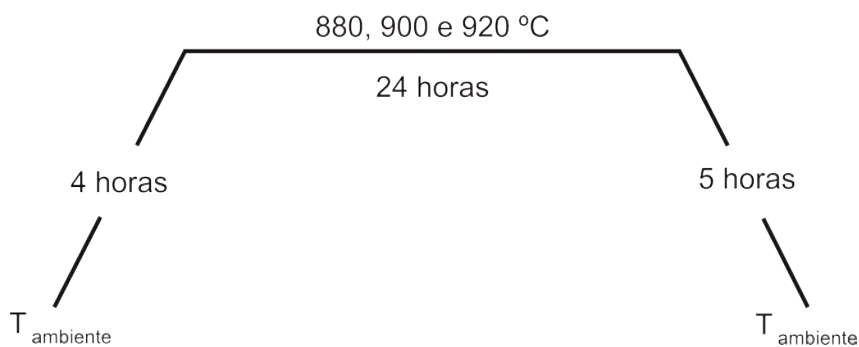
4.1 Introdução

Materiais supercondutores texturizados são sistemas compostos por vários grãos, assim como as amostras policristalinas, mas processados de forma a induzir um alinhamento preferencial desses grãos. Este tipo de processamento resulta em materiais com alto grau de orientação, semelhante ao encontrado em monocristais. Tais materiais apresentam um empilhamento de planos que resulta em uma forte anisotropia nas diferentes orientações cristalográficas. Outra consequência direta deste processo é um melhor acoplamento entre grãos, o que reduz expressivamente o número de ligações fracas existentes, possibilitando o uso de densidades de correntes significativamente maiores que para sistemas policristalinos. Ademais, as propriedades mecânicas desses sistemas também manifestam consideráveis melhorias, relativamente as amostras policristalinas. Desta forma, sistemas texturizados tornam-se potencialmente interessantes para aplicações tecnológicas. Neste capítulo serão discutidas as técnicas utilizadas para o processamento e a caracterização de sistemas supercondutores texturizados, baseados em $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x} [PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$.

4.2 Processamento das Amostras

Para o processo de texturização das amostras, primeiramente foram preparadas as seguintes fases supercondutoras: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Y}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A obtenção dessas fases foi realizada a partir da mistura, nas proporções adequadas, dos compostos precursores Y_2O_3 , Pr_6O_{11} , BaCO_3 e CuO , (pureza de $\sim 99,9\%$), precedida de uma queima a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 horas a fim de eliminar a umidade presente. Definidas as proporções de cada composto precursor, as mesmas foram pesadas (processo feito com os pós recém tirados da secagem) em uma balança analítica de precisão (décimo de milésimo de grama) e então misturadas. Uma vez obtidas as misturas, as mesmas foram processadas pela técnica de reação do estado sólido. Primeiramente foi realizada a maceração, processo no qual os precursores são misturados, acondicionados em um moinho de bolas, onde foram macerados por um período de 6 horas. Este processo tem por objetivo homogeneizar a mistura. Realizada a maceração, a composto foi acondicionado em um cadinho de alumina (Al_2O_3) e levado ao forno resistivo para o processo de calcinação. Este processo foi realizado três vezes, nas temperaturas 880 , 900 e $920\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, seguindo o ciclo térmico ilustrado na Figura 4.1. Cada calcinação foi intercalada por uma nova maceração de 6 horas. O processo de calcinação é realizado para promover a formação das fases, a partir da reação dos óxidos e carbonatos, bem como para eliminar o carbono presente em BaCO_3 .

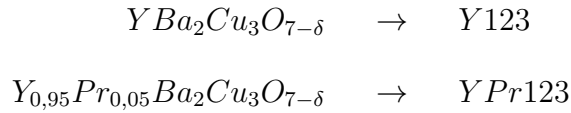
Figura 4.1: Ciclo térmico de tratamento utilizado na calcinação das misturas precursoras das fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Y}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os valores 880 , 900 e $920\text{ }^\circ\text{C}$ indicam as respectivas temperaturas utilizadas nas calcinações, sendo cada tratamento interpolado por uma maceração.



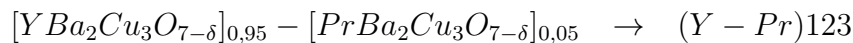
Fonte: o autor.

Ao final das três calcinações, foram obtidas as fases supercondutoras com as estequio-

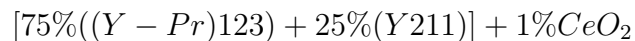
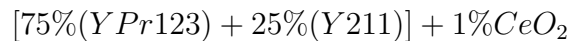
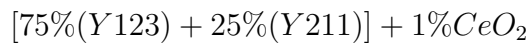
metrias nominais



e também, pela mistura das fases $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a fase



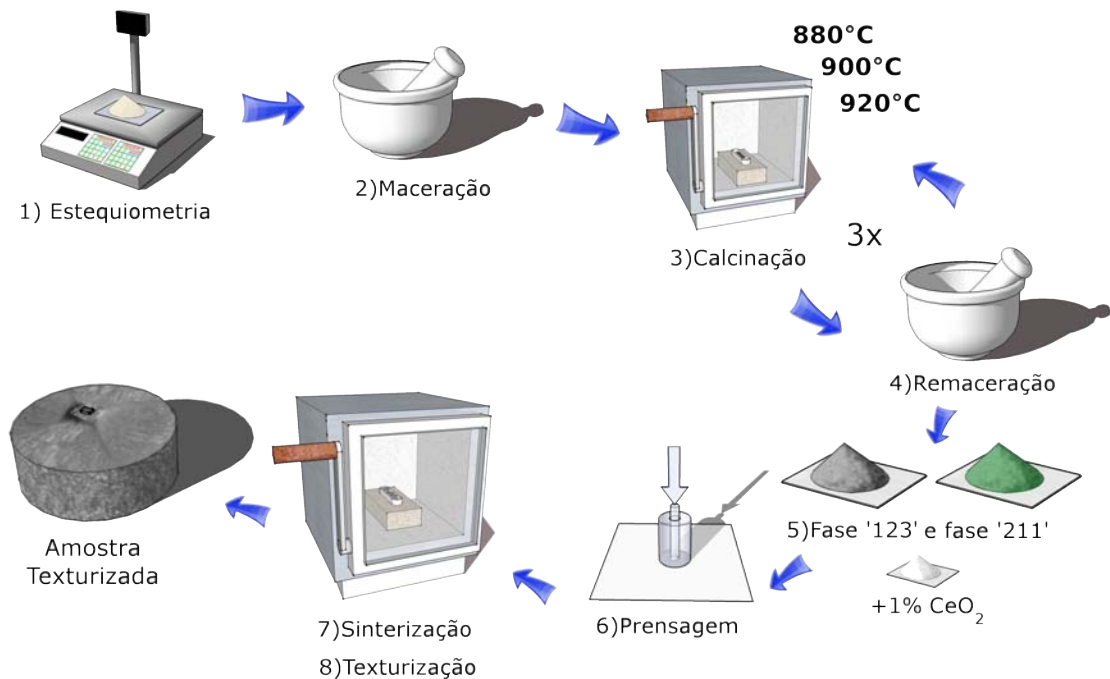
Em seguida, às fases obtidas foram misturadas à fase comercial pronta de Y_2BaCuO_5 (Y211), conhecida como fase verde, numa proporção em massa de 75% de "123", 25% de "Y211" e mais 1% em peso de CeO_2 (esta etapa é discutida detelhadamente na seção "A Técnica de Texturização"), ou seja



As misturais finais foram, então, maceradas novamente no moinho de bolas, por um período de 6 horas, e prensados na forma de pastilhas cilíndricas. Para cada pastilha foram utilizados cerca de 4g de pó, compactadas em uma prensa hidráulica com uma pressão de aproximadamente 0,27 GPa. Estas pastilhas foram, então, levadas ao forno para o processo de sinterização. A sinterização tem como objetivo proporcionar o crescimento e acoplamento dos grãos formados, o que, conseqüentemente, reduzir o tamanho e a quantidade dos poros presentes no sistema. Após a sinterização vem o processo de texturização das amostras, o qual será discutido na seção 4.4. Ao final destes processos (sinterização e texturização) a amostra

apresenta deficiência em oxigênio, em decorrência dos diversos tratamentos térmicos. Sendo assim, foi realizado um processo de oxigenação das amostras, a uma temperatura de 420 °C, em fluxo de oxigênio, durante 120 horas. As etapas de produção das amostras estão ilustradas esquematicamente na Figura 4.2, onde não está presente o processo de oxigenação.

Figura 4.2: Esquema do processamento empregue na produção das amostras supercondutoras, cuja descrição detalhada encontra-se no texto.



Fonte: Adaptado de PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor (Y - Er)Ba₂Cu₃O_{7-δ}**. 2010, 116 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

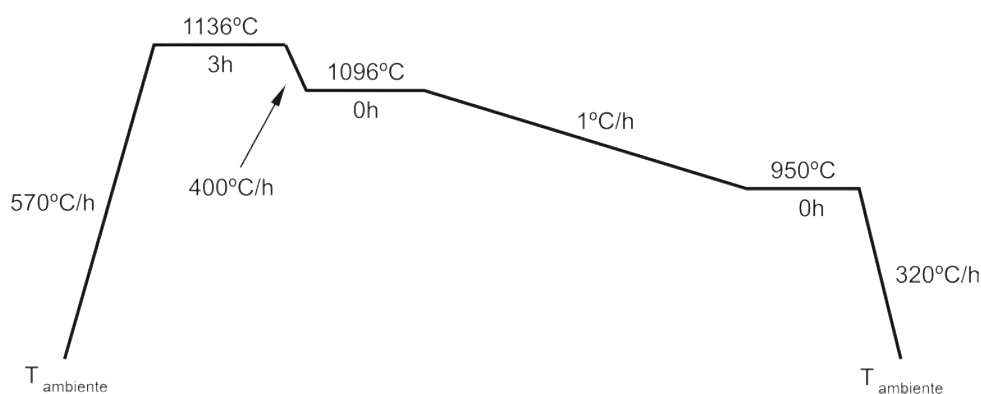
4.3 Processamento das Sementes

A técnica de texturização utilizada para o processamento das amostras estudadas neste trabalho denomina-se "*Top Seeding Melting Textured Growth*" (TSMTG) [66]. Esta técnica consiste no uso de monocristais, chamados geralmente de sementes, os quais, como será visto na seção seguinte, servem de centro de nucleação e orientação dos grãos em formação. Essas sementes devem, necessariamente, apresentar temperatura de fusão (temperatura peritética) superior à da fase usada na amostra e apresentar parâmetros de rede semelhantes ao composto

em questão. Assim, em geral, os monocristais mais utilizados como semente, para texturização dos sistemas $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, são de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ou MgO [67, 68, 69], os quais, para o caso dos dois primeiros, são obtidos pelo método de Bidgman [70].

Para o presente trabalho, foram produzidas sementes a partir da mistura das fases Nd123 e Nd422, processadas pelo método de reação de estado sólido. Para tanto, de forma análoga ao processo descrito no item anterior, porções adequadas de Nd_2O_3 , BaCO_3 e CuO foram misturadas e maceradas de modo a obter as estequiometrias $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$. Estas, por sua vez, foram calcinadas duas vezes cada, durante 24 horas, nas temperaturas 900 °C e 1100 °C para a fase Nd123 e Nd422, respectivamente, intercalando cada queima com uma remaceração. Os compostos resultantes foram, na sequência, misturados na proporção em peso de 10:2 (Nd123:Nd422) e prensados em pastilhas cilíndricas, com uma pressão de 200 MPa. Estas, por fim, foram levadas para uma última queima, cujo ciclo térmico encontra-se ilustrado na Figura 4.3. Neste tratamento a temperatura foi elevada 50 °C acima da temperatura peritética do composto ($T_P = 1086$ °C) e mantida durante 3 horas, para que houvesse a fusão da amostra, seguido de um resfriamento rápido até 10 °C acima da temperatura peritética. A amostra foi então resfriada lentamente até 950 °C com uma taxa de 1 °C/h, o que é feito para favorecer a cristalização do composto e, assim, formar os monocristais [71].

Figura 4.3: Ciclo térmico seguido para produzir os monocristais de N123/Nd422.



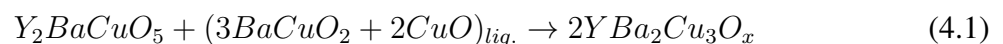
Fonte: o autor

Ao término deste último ciclo térmico as pastilhas foram fraturadas para separação dos monocristais formados, os quais são identificados pelo brilho característico dos seus respectivos planos ab , que são bons refletores de luz.

4.4 A Técnica de Texturização

Existem diversas técnicas para o processamento de amostras texturizadas, processos estes que são caracterizados pela fusão parcial da fase supercondutora e pela presença de consideráveis quantidades de fase verde (RE211). A diferença principal entre cada técnica está na forma utilizada para induzir o alinhamento dos grãos. No caso deste trabalho, conforme explicitado anteriormente, foi utilizada a chamada TSMTG, ou, como mais comumente conhecido, método da semente.

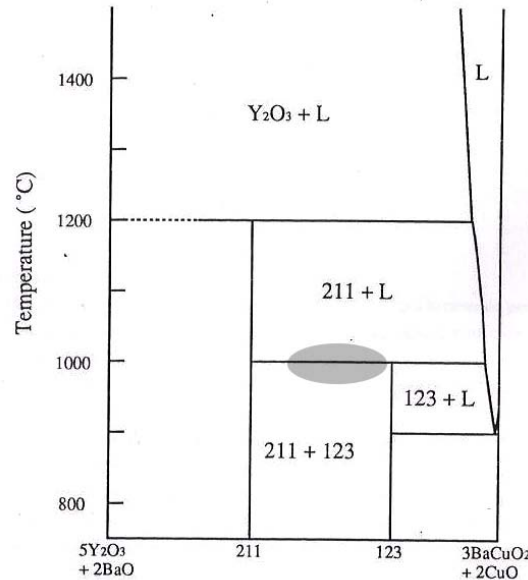
Com as fases e as sementes previamente preparadas, as amostras foram levadas ao forno onde, sobre elas, foi acomodado um monocristal. O ciclo térmico utilizado, no processamento, se deu pela seguinte rota: uma sinterização a 920 °C, por um período de 24 horas, seguida pelo aquecimento das amostras acima da temperatura de fusão das fases "123" (da ordem de 1010 °C para o YBCO [67, 72, 73, 74]), determinadas por medidas de DTA, temperatura essa mantida por 3 horas. Neste ambiente, a fase Y211 fornece suporte mecânico à amostra, uma vez que permanece no estado sólido devido a sua temperatura peritética ($T_P \sim 1270$ °C [74]) ser maior que a da fase supercondutora. Sendo assim, mesmo com a fusão da fase "123", a amostra tem sua geometria cilíndrica preservada. Em seguida, o sistema é rapidamente resfriado até o início da janela de crescimento, que é o nome dado ao intervalo de temperatura no qual a fase RE123 é formada e ocorre a texturização da amostra, a qual se dá pela reação das fases líquidas de Ba-Cu-O e a fase sólida de Y211, conforme a reação [75]



Esse processo ocorre nas regiões próximas a temperatura de 1000 °C, como é possível observar no diagrama de fases pseudobinário para o sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, indicado pela região em destaque na Figura 4.4. Durante este processo, a solubilidade da fase líquida do íon de Y é limitada [76], o que prejudica a formação da fase Y123. Este é outro motivo para justificar a adição de Y211, a qual se dissolve na parte líquida e repõe os átomos de Y que foram retirados para formar a fase Y123.

A temperatura do forno foi reduzida lentamente na região da janela de crescimento,

Figura 4.4: Diagrama de fases pseudobinário para o composto YBCO, dado em função da composição e da temperatura. A letra *L* indica a fase no estado líquido, enquanto 211 e 123 representam as fases sólidas. Em torno da temperatura de 1000 °C encontra-se denotada, por uma área cinza, a região onde ocorre a formação da fase Y123.



Fonte: Adaptado de MURAKAMI, M. **Melt Processed High-Temperature Superconductors**. 1ª ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1992. 361 p.

com uma taxa de 0,5 °C/h, para que ocorra a cristalização e texturização (orientação) do composto. O intervalo de temperatura utilizado para a texturização foi definido em 15 °C, o qual foi aplicado a todas as amostras estudadas neste trabalho. Contudo, as temperaturas superior e inferior do intervalo foram diferentes, visto que a janela de crescimento varia conforme o tamanho do íon de terra-rara presente. Na tabela a seguir, encontram-se listados os valores das temperaturas de fusão e dos extremos da janela de crescimento utilizados.

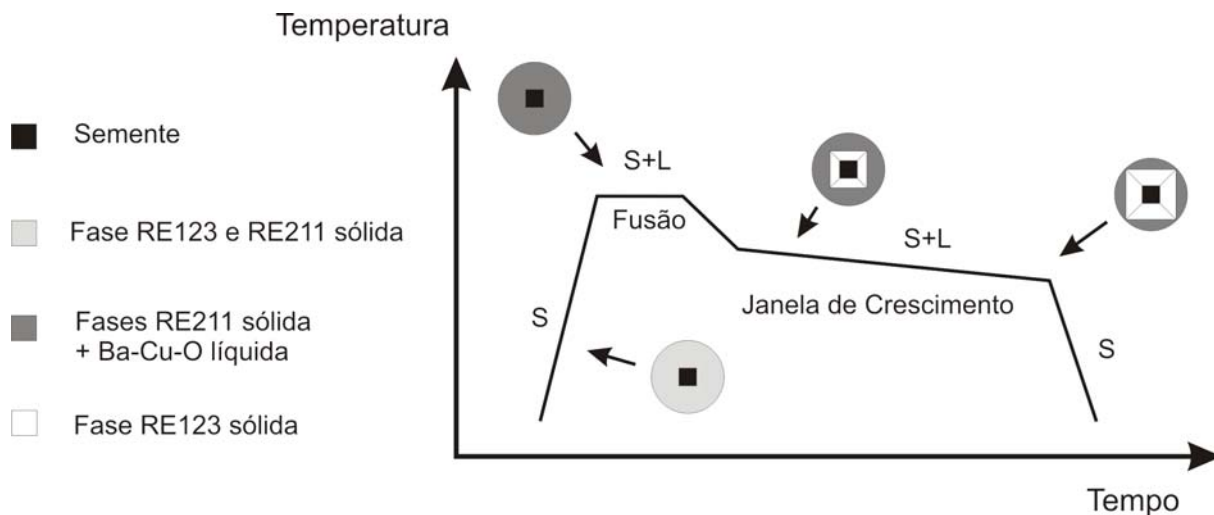
Tabela 4.1: Parâmetros utilizados no processo de texturização sendo: T_M a temperatura de fusão, e T_i e T_f as temperaturas de início e fim da janela de crescimento, respectivamente.

<i>Amostra</i>	Temperatura máxima (T_M)	Intervalo de temperatura ($T_i - T_f$)
Y123	1040 °C	995 - 980 °C
YPr123	1045 °C	1005 - 990 °C
(Y-Pr)123	1050 °C	1005 - 990 °C

Fonte: o autor.

As etapas do processo de texturização encontra-se ilustrado esquematicamente na Figura 4.5.

Figura 4.5: Esquema ilustrativo do processo de texturização pelo método da semente. Neste, os compostos RE123 e RE211 são aquecidos acima da temperatura de fusão da fase RE123 e, em seguida, o sistema é resfriado lentamente para favorecer o crescimento do monodomínio. Os índices "S" e "L" indicam as fase sólida e líquida, respectivamente.



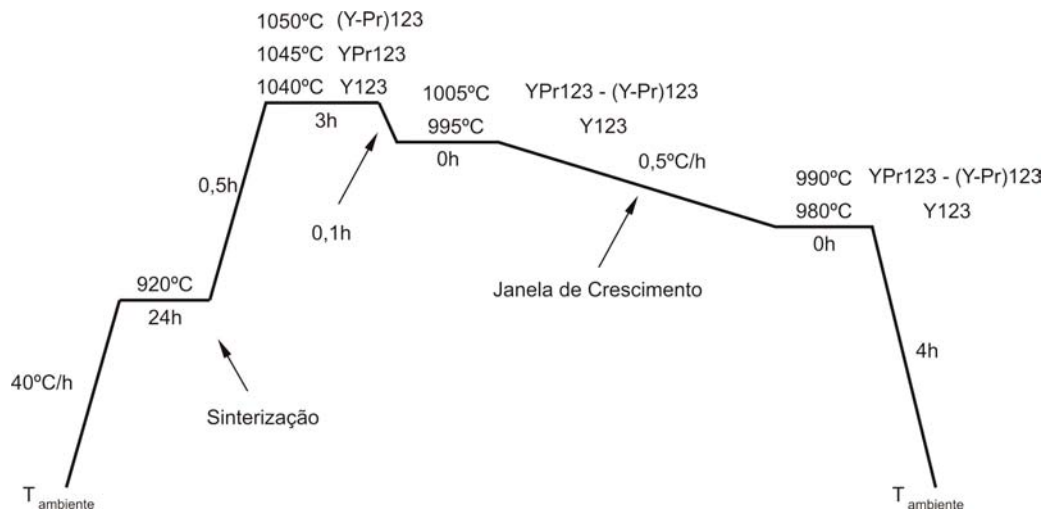
Fonte: Adaptado de BABU, N. H. et al. Growth of large sized $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals using the top seeded melt growth process. **Superconductor Science and Technology**, Volume 25, 8 p., 2012.

Durante o processo de fusão e texturização, a fase verde se dissolve parcialmente, fornecendo íons de Y para a formação da fase Y123. No entanto, a dissolução não é completa, sendo que inclusões de Y_2BaCuO_5 permanecem espalhadas pela amostra. Estas, por sua vez, melhoram as propriedades mecânicas do sistema como um todo, tendo em vista que a dureza desta fase é mais elevada (da ordem de 14 GPa) que a Y123 [62], além de atuarem como centros de aprisionamento de vórtices (*pinning*), incrementando J_C . Sabe-se que os defeitos, que são realmente eficazes no mecanismo de aprisionamento de vórtices, devem ter tamanhos da ordem do comprimento de coerência ξ . Sendo assim, grãos de Y211 com tamanhos elevados não contribuem para o *pinning* [7]. Por essa razão, são acrescentadas pequenas quantidades de CeO_2 , o qual limita o crescimento dos grãos da fase verde, resultando em melhoras significativas nos valores de J_c [77].

O ciclo térmico utilizado na sinterização e texturização encontra-se ilustrado esquematicamente na Figura 4.6, onde são indicadas as temperaturas referentes a cada fase (Y123, YPr123 e (Y-Pr)123).

O resultado obtido neste processo de texturização é a formação de um único monodomínio, como mostrado na Figura 4.7 (a). Entretanto, as amostras produzidas por este método

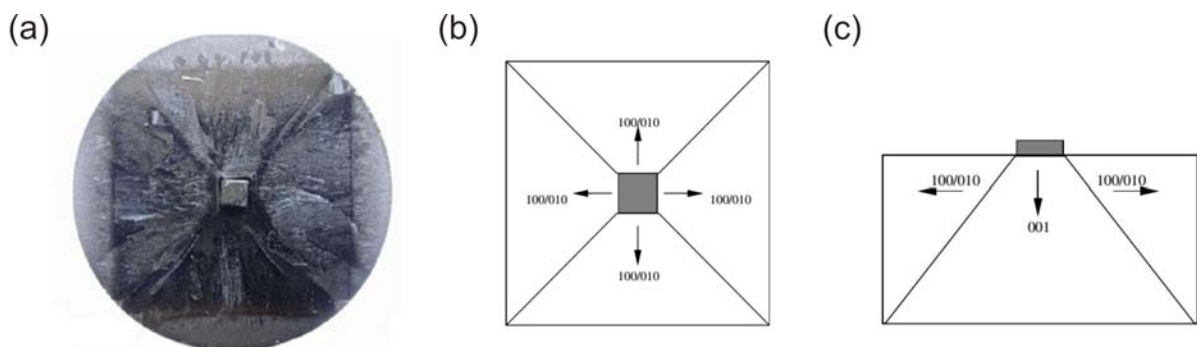
Figura 4.6: Tratamento térmico de sinterização e texturização submetido às amostras produzidas. As temperaturas mostradas são referentes às respectivas fases indicadas.



Fonte: o autor.

demonstram um crescimento mais elevado no plano ab do que no $a(b)c$, o que, conseqüentemente, resulta em espessuras limitadas. Como apenas a base da semente, equivalente ao plano (001) do monocristal, fica completamente em contato com a superfície da amostra, ao passo que os planos (100) e (010) interagem somente através das bordas da semente, tem-se a formação de cinco frentes de crescimento diferentes, ilustradas nas Figuras 4.7 (b) e (c).

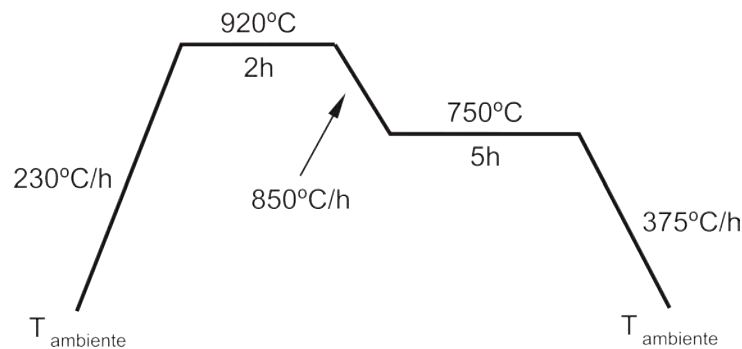
Figura 4.7: a) foto da superfície de uma amostra texturizada, onde no centro encontra-se o ponto onde foi depositada a semente; b) esquema das frentes de texturização referentes à vista superior da amostra, como no caso da imagem em (a); c) frentes de crescimento vistas pela área de seção transversal da amostra.



Fonte: a) YOUNGHA, K. et al. Interaction mediated by size differences between Y_2BaCuO_5 and CeO_2 particles in melt-textured YBCO superconductors. **Cryogenics**, Volume 51, Issue 6, p. 247-252, June 2011. b) e c) adaptado de CLOOTS, R. et al. From RE-211 to RE-123. How to control the final microstructure of superconducting single-domains. **Superconductor Science and Technology**, Volume 18, Number 3, p. R9-R23, December 2004.

Após o processo de texturização foi realizado um tratamento térmico em todas as amostras, o qual tem por finalidade estabilizar a fase ortorrômbica, a qual é supercondutora. Estes compostos apresentam, em temperaturas acima de 750 °C, a fase tetragonal (não supercondutora) e abaixo desta a fase ortorrômbica. Portanto, para evitar a presença de inclusões da fase tetragonal foi feito o tratamento térmico indicado na Figura 4.8. Para tanto, as amostras foram aquecidas até 920 °C, onde permaneceram por um período de 2 horas, seguido de um resfriamento até 750 °C, valor no qual ocorre a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica. As amostras foram mantidas nesta temperatura por um período de aproximadamente 5 horas para a estabilização da fase ortorrômbica.

Figura 4.8: Tratamento térmico para estabilização da fase ortorrômbica.



Fonte: o autor.

Por fim, as amostras foram cortadas de modo a extrair apenas o monodomínio de cada uma, os quais foram oxigenados e divididos em pequenas amostras para as caracterizações experimentais, processos estes descritos nas seções seguintes.

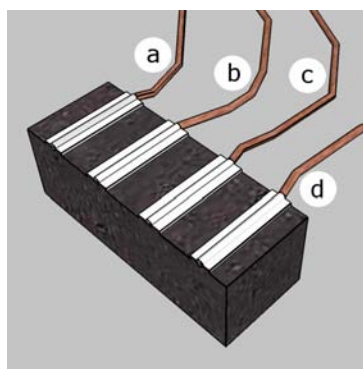
4.5 Medidas de Transporte Eletrônico

As propriedades elétricas foram investigadas por meio de medidas da variação da resistividade elétrica, em função da temperatura. Para tanto, utilizou-se um sistema composto de um criostato e um resistômetro diferencial, o qual será descrito a seguir.

4.5.1 Contatos Elétricos

Nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foi utilizada a técnica das "quatro pontas". Nesta, quatro contatos de tinta de prata são fixados na superfície de interesse (Figura 4.9) que, para o caso de cada amostra texturizada, foi realizado nas orientações ab e $a(b)c$. Entretanto, antes de iniciar este procedimento, as amostras foram cortadas em uma forma geométrica mais adequada, um paralelepípedo, o que facilita a identificação das orientações cristalográficas e o cálculo dos parâmetros geométricos. A fixação da cola de prata foi feita com um tratamento a 420 °C, durante 4 horas, em fluxo de oxigênio, o que promove a difusão da tinta para dentro da amostra, estabelecendo um melhor contato elétrico entre a superfície e as regiões mais internas. Valores tipicamente da ordem de 1 Ω são encontrados após esse tratamento, comumente chamado de cura da prata.

Figura 4.9: Amostra preparada para aplicação da técnica das quatro pontas. Os fios a , b , c e d fazem a ligação entre os contatos de prata (em branco) e o equipamento de medidas, sendo que, através de a e d , é aplicada uma corrente elétrica e em b e c é medida a queda de potencial resultante.



Fonte: PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor (Y - Er)Ba₂Cu₃O_{7- δ}** . 2010, 116 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

Por meio de fios de cobre cuidadosamente fixados com cola prata faz-se a conexão dos contatos da amostra com os terminais da cana de medidas. Para proporcionar uma sustentação mecânica junto ao sistema, o conjunto amostra e fios de cobre foram fixados com verniz sobre uma placa de cobre, devidamente isolada eletricamente. Fazendo-se circular uma corrente elétrica na amostra, através dos terminais a/d , determina-se a diferença de potencial entre os terminais b/c . Logo, conhecidos os valor da corrente aplicada, a ddp entre aos terminais b/c

e as dimensões da amostra, é possível determinar o valor da resistividade elétrica pela equação

$$\rho = \frac{V A}{i l} \quad (4.2)$$

em que V e i são a tensão e a corrente elétrica, respectivamente, A é a área de seção transversal pela qual a corrente atravessa e l é a distância entre os contatos b/c .

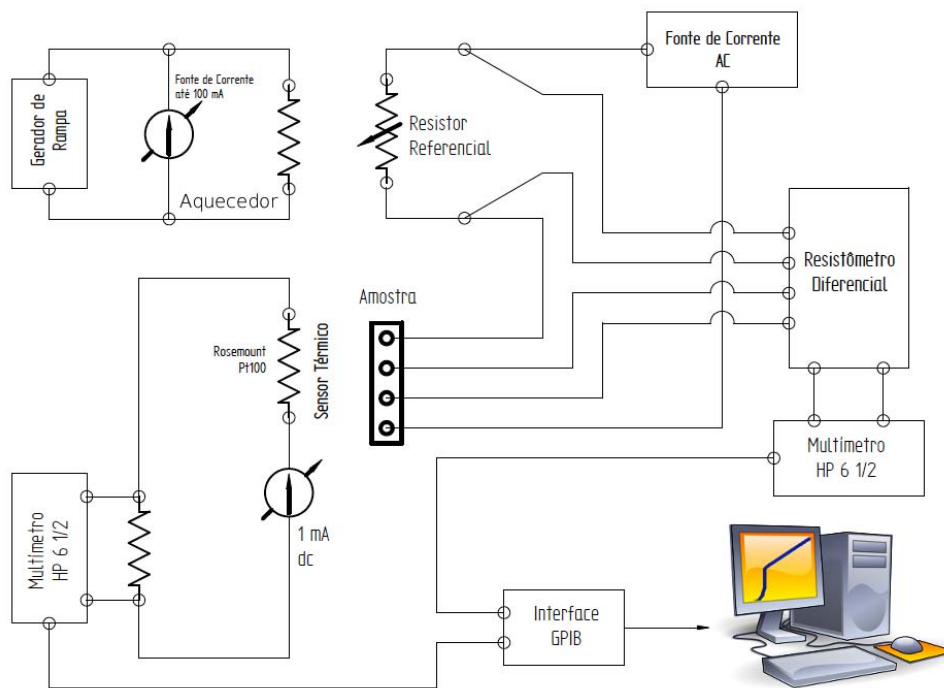
4.5.2 O Sistema de Medidas e o Resistômetro Diferencial

O sistema utilizado para a realização das medidas de transporte eletrônico é composto basicamente por um criostato, o resistômetro diferencial e o sistema de aquisição de dados. Para medir a variação de resistividade da amostra uma corrente AC (de fase fixa - 37 Hz), gerada pelo resistômetro diferencial, é aplicada a amostra. Essa corrente passa através de uma resistência de referência, cujo valor pode ser ajustado, e também pela amostra. Desta forma, dois sinais de tensão são gerados, um proveniente da amostra e outro da resistência de referência. Essas tensões são subtraídas (processo desempenhado pelo Resistômetro diferencial) e enviados para um multímetro HP, que exibe o valor da tensão em tempo real, e os envia para o computador via placa GPIB¹.

Para monitorar a temperatura da amostra é usada uma resistência de platina Pt-100, alimentada por uma fonte de corrente DC (1mA) de alta precisão. Esta resistência apresenta um comportamento resistivo bem conhecido, sendo assim, uma vez que os valores de resistência elétrica são proporcionais à temperatura, é possível avaliar a temperatura do sistema a partir da medida da resistência elétrica da platina. Desta forma, a tensão na platina Pt-100 é monitorada por outro multímetro HP, o qual envia o sinal para o computador. A taxa de variação da temperatura (aquecimento e resfriamento) é controlada através de um sistema formado por uma fonte de corrente e um gerador de rampa, o qual permite a aplicação gradual de potência ao aquecedor, localizado dentro da cana de medidas. Tal sistema se faz muito importante para a coleta de dados, principalmente na região da transição normal-supercondutora, onde é de interesse a aquisição de uma quantidade grande de pontos experimentais. Este sistema é representado esquematicamente na Figura 4.10.

¹General Purpose Interface Bus

Figura 4.10: Diagrama de blocos simplificado do sistema utilizado nas medidas de transporte eletrônico.



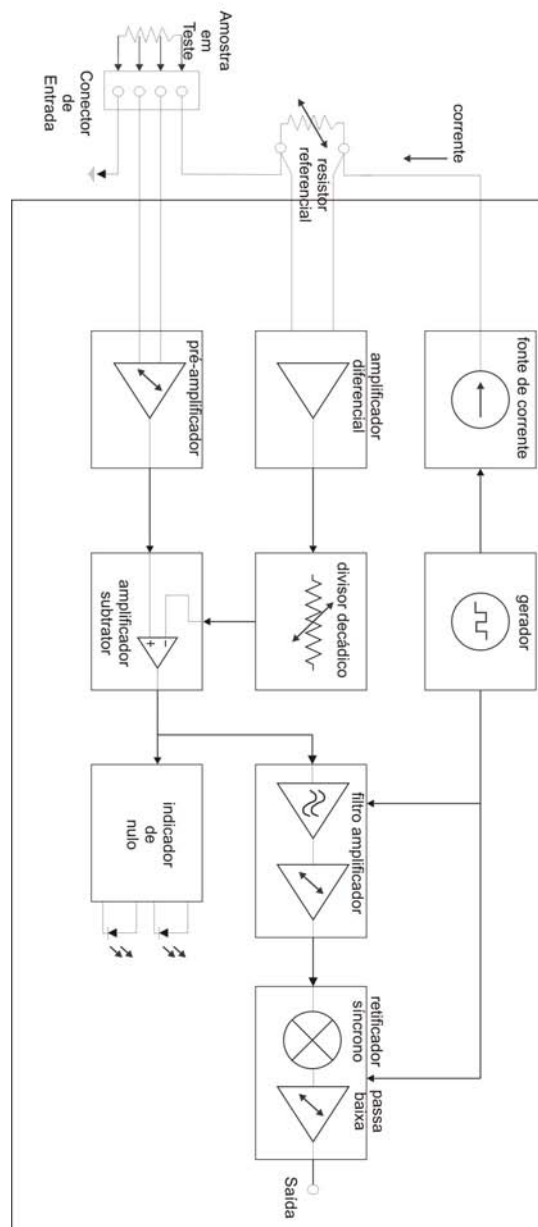
Fonte: PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor (Y - Er)Ba₂Cu₃O_{7-δ}**. 2010, 116 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

O resistômetro diferencial (RD) é um aparelho utilizado para medir variações de resistência elétrica da ordem de $\mu\Omega$. O RD é constituído por uma fonte de tensão alternada, uma série de sistemas amplificadores, um conjunto de resistência de referência e um sistema "lock-in" de fase fixa.

Na Figura 4.11 está representado o diagrama de blocos do resistômetro diferencial, o qual, por meio de uma fonte de corrente alternada, faz circular uma corrente pelo circuito formado por uma resistência de referência (REF) e a amostra em questão. A queda de tensão gerada pela corrente, na amostra e na resistência de referência, é então amplificada e os sinais são subtraídos pelo "amplificador subtrator". As ampliações se dão por meio do "amplificador diferencial" e do "pré-amplificador", os quais tratam dos sinais provindos da resistência de referência e da amostra, respectivamente. Antes de ser subtraído da tensão da amostra, o sinal da REF pode ser dividido no "divisor decádico", o qual é formado por três décadas resistivas pelas quais é possível zerar o sinal de saída do subtrator. Uma vez subtraídas, a tensão

resultante passa pelo "filtro amplificador", o qual vai eliminar ruídos provenientes da rede ou mesmo dos estágios primários do sistema. Em seguida o sinal alternado passa pelo "retificador síncrono" que, por sua vez, fornece uma tensão de saída contínua, que é finalmente enviada para um multímetro HP.

Figura 4.11: Diagrama de blocos do circuito elétrico do resistômetro diferencial.



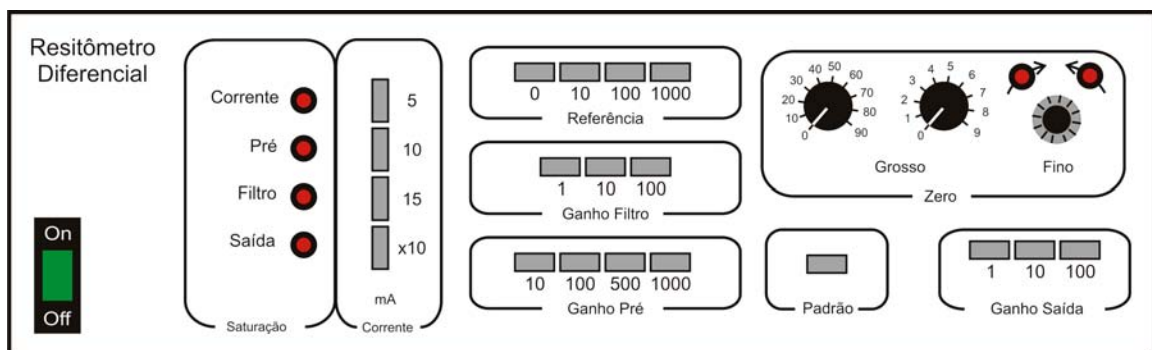
Fonte: PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor (Y - Er)Ba₂Cu₃O_{7-δ}**. 2010, 116 f. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

Na Figura 4.12 é mostrada uma ilustração do painel de controle do resistômetro diferencial, pelo qual é possível ajustar:

- Intensidade da corrente aplicada: 5, 10, 15, 50, 100 e 150 mA;
- Resistência de referência: 0, 10, 100 e 1 k Ω ;
- Ganho de Filtro, referente ao ganho do "filtro amplificador": 1, 10 e 100 vezes;
- Ganho Pré, referente ao ganho do "pré-amplificador": 10, 100, 500 e 1000 vezes;
- Ajuste "Grosso" e "Fino" da resistência da década resistiva, referente ao "divisor decádico".

Além dos controles listados acima, o RD conta com um sistema de sinais luminosos (representados em vermelho na Figura 4.12), os quais indicam: quando a corrente não está passando pelo sistema; se o sinal está sendo amplificado em cada amplificador (Pré, Filtro e Saída); e também quando a tensão de saída do amplificador subtrator é anulada. Este último encontra-se representado na Figura 4.11 pelo estágio "indicador de nulo".

Figura 4.12: Ilustração do painel frontal do resistômetro diferencial.

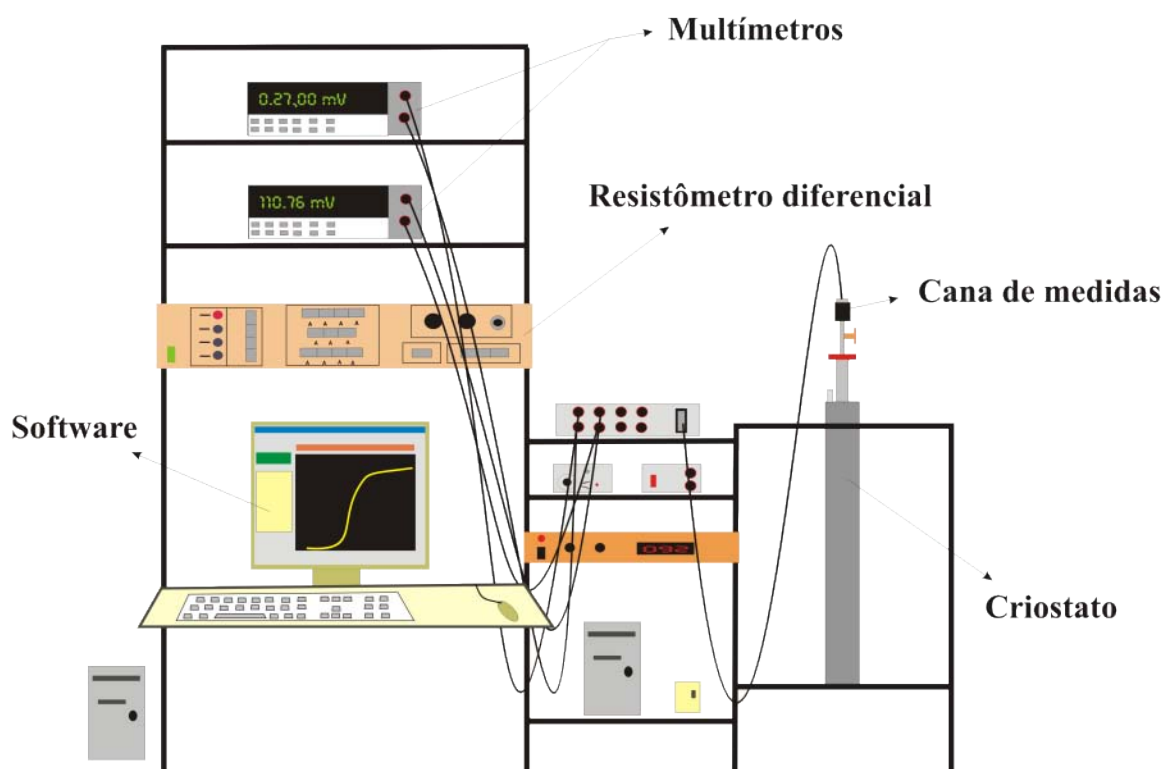


Fonte: o autor.

O sistema de medidas completo encontra-se ilustrado esquematicamente na Figura 4.13, onde, basicamente, tem-se o criostato com a cana, o resistômetro diferencial, os multímetros e o computador. Este último é responsável pela aquisição, via placa GPIB, e processamento dos dados, feito por meio de um *software* que calcula a resistividade elétrica, fornecendo seu

valor na forma de um ponto experimental, num gráfico de ρ contra temperatura. Pelo *software* pode-se ajustar o intervalo de tempo de aquisição entre dois pontos, valor esse que pode ser regulado entre 0 e 100 segundos. Desta maneira, pelo ajuste do gerador de rampa e do tempo de aquisição de dados, as medidas podem ser desenvolvidas de forma que um ponto seja registrado a cada 0,01 K, gerando uma curva experimental com 100 pontos por Kelvin.

Figura 4.13: Ilustração do sistema geral utilizado nas medidas de transporte eletrônico, constituído basicamente por um criostato, a cana de medidas, o resistômetro diferencial, multímetros e um computador para aquisição e processamento dos dados experimentais.



Fonte: SOUZA, W. T. B. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos no Sistema Supercondutor $\text{Ho}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2008, 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

4.6 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos num equipamento da Shimadzu, modelo XRD-6000, pertencente ao Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa (LABMU/UEPG). A técnica utilizada foi a do método do pó, com o aparelho operando na

geometria $\theta - 2\theta$ (geometria Bragg-Brentano). A radiação utilizada foi de CuK_{α} , com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, e tensão de operação igual a 40 kV. Os padrões de difração foram coletados de 3° a 120° , com passos de $0,015^{\circ}$ e tempo de contagem de 3,5 segundos.

A análise dos dados experimentais foi feita pelo método de refinamento Rietveld. Neste, uma curva teórica é ajustada aos dados experimentais, o que viabiliza a determinação dos parâmetros de rede da cela unitária, bem como as fases presentes na amostra. Para tanto foi utilizado o *software* livre GSAS, via interface gráfica EXPGUI.

4.7 Microscopia Ótica e Eletrônica (MEV)

Para avaliar a topologia superficial das amostras foram feitas imagens com o auxílio de um microscópio ótico da Olympus, modelo BX51, pertencente ao Laboratório de Física dos Materiais do DEFIS/UEPG. Para tanto, foram utilizados dois pedaços de cada amostra, os quais foram embutidos em resina e polidos de modo que a superfície de cada um ficasse paralela ao plano ab e $a(b)c$. Desta forma, imagens de ambos os planos foram obtidas com aumento entre 100 e 1000 vezes.

Foram feitas também imagens por microscopia eletrônica de varredura, obtidas no laboratório do MEV/LIMAC da UEPG, num microscópio da Shimadzu, modelo SSX-550. As amostras analisadas tiveram as superfícies, referentes aos planos ab e $a(b)c$, polidas com lixas e panos, onde foram utilizadas pastas de diamante de granulometrias de até $1 \mu\text{m}$. As imagens foram obtidas com aumentos entre 100 e 3000 vezes. No intuito de identificar e quantificar os elementos e fases presentes, foram efetuadas micro-análises por energia dispersiva, EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy* - em regiões de interesse e áreas que representassem a amostra como um todo.

4.8 Medidas de Magnetização

As propriedades magnéticas foram analisadas a partir de medidas ZFC/FC e ciclos de histerese magnética, as quais foram realizadas num aparelho PPMS (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design, pertencente ao Laboratório de Filmes e Nanoestruturas

Magnéticas da Universidade Federal do Paraná.

As medidas de ZFC (*Zero Field Cooled*) são feitas resfriando a amostra abaixo de T_C , em campo magnético nulo. Em seguida, um campo magnético é aplicado e o momento magnético resultante da amostra é medido, em função da temperatura. Esta medida é realizada com o aquecimento do sistema. As medidas FC (*Field Cooled*), por sua vez, são feitas a partir da aplicação de um campo magnético, com a amostra no estado normal, e a medida se dá com o aquecimento (FCW - *Field Cooled Warming*) ou resfriamento (FCC - *Field Cooled Cooling*) do sistema. Para tais medidas, foram aplicados campos magnéticos de intensidades iguais a 20, 500 e 1000 Oe, orientados paralelamente às direções ab e $a(b)c$. O intervalo de temperatura examinado foi de 10 a 120 K, tanto para a rota ZFC como para FCC.

Os ciclos de histerese magnética são obtidos aplicando-se campo magnético a amostra e medindo a magnetização gerada. A intensidade do campo é incrementada a partir do zero até um valor máximo, prosseguindo com a redução do mesmo a zero novamente. O campo então é invertido e, de forma análoga ao primeiro processo, é elevado até um máximo, voltando, por fim, a intensidade nula. Durante este ciclo mede-se o momento, ou magnetização, da amostra em função do campo aplicado. A intensidade do campo máximo empregada nestas medidas foi de 8 T para as medidas com $H//a(b)c$ e 5 T para $H//ab$, sendo estas feitas em $T = 15$ K. Os dados foram analisados pelo modelo de Bean [50, 51, 63] para a densidade de corrente crítica.

4.9 Medidas de DTA

As medidas de análise térmica diferencial, DTA, foram feitas somente nas amostras YPr123 e (Y-Pr)123, com o intuito de se determinar a temperatura peritética dos compostos. Estes valores são importantes para estabelecer a temperatura máxima que pode ser utilizada no ciclo térmico de texturização. As análises foram feitas num calorímetro SDT Q600 V 7.0 Build 84, pertencente ao Centro de Pesquisas da Eletrobrás, CEPEL. Os compostos analisados foram previamente tratados termicamente a 920 °C, durante 24 horas em ar. Para as medidas térmicas foi escolhido o intervalo de temperatura entre 30 e 1100 °C, cuja taxa de aquecimento foi 10 °C/min. Os cadinhos utilizados foram de alumina e as medidas se deram em atmosfera de nitrogênio.

4.10 Teste de Indentação Instrumentada

Para os ensaios de indentação instrumentada, assim como para as análises de MEV dos ensaios, as amostras foram embutidas e polidas com a superfície paralela ao plano ab e $a(b)c$, orientações estas onde foram feitas as indentações. O equipamento utilizado para isso foi um Nanoindenter XP da MTS Instruments, pertencente ao Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, LabNano do DEFIS/UFPR. Os resultados obtidos foram tratados pelo método de Oliver e Pharr [65], pelo qual foram obtidos os valores de dureza e módulo de elasticidade, referentes ao plano ab e $a(b)c$.

Os testes foram realizados utilizando uma ponta tipo Berkovich, com valor de carga máxima aplicada de 300 mN. Para avaliar a dureza e módulo de elasticidade, foram feitas 20 indentações em cada plano da amostra Y123, dispostas numa matriz 4x5. No caso da amostra YPr123, foram feitas 25 indentações, distribuídas numa matriz 5x5. Para cada indentação foram realizados 10 ciclos de carregamento-descarregamento, sendo a carga final de cada carregamento, feito em 10 segundos, igual à metade da do ciclo seguinte, de modo que a carga máxima do décimo carregamento fosse 300 mN. Atingindo-se o valor máximo de cada carga, esta era mantida por 15 segundos de modo a se promover a acomodação das tensões. Em seguida, a carga era aliviada em 90% e novamente carregada até o dobro do valor máximo anterior. A Dureza e o Módulo de Elasticidade foram calculados pelo método de Oliver e Pharr

Capítulo 5

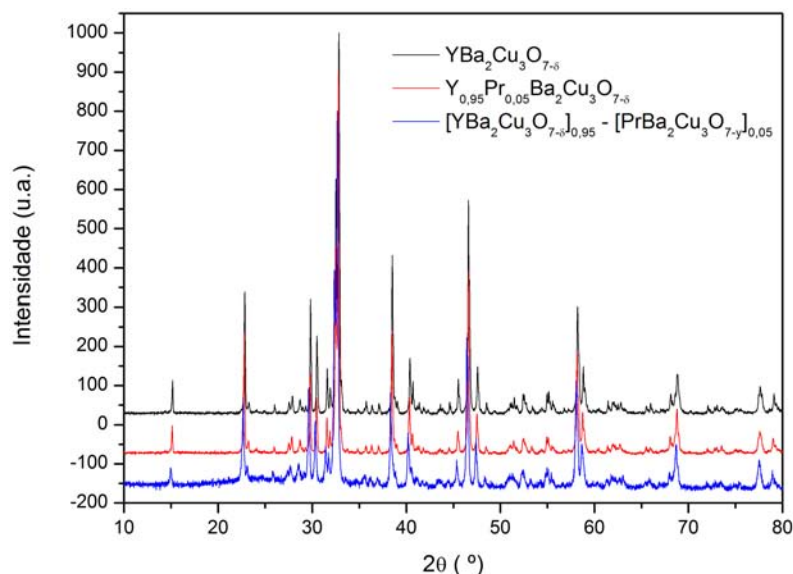
Resultados e Discussões

5.1 Difração de Raios X

As propriedades referentes à estrutura cristalina e as fases presentes foram investigadas a partir dos espectros de difração de raios X, realizadas nas três amostras processadas. As fases presentes nas amostras foram identificadas com auxílio do software Match!, desenvolvido pela Crystal Impact, que tem como função procurar dados de difração de raios X em um banco de dados e compará-los ao difratograma informado. Desta maneira, as fases identificadas foram informadas ao programa GSAS, via EXPGUI e, com auxílio da técnica de refinamento Rietveld, determinou-se os valores dos parâmetros de rede cristalográficos correspondentes a cada fase.

Na Figura 5.1 são apresentados em um único gráfico, para efeito de comparação, os difratogramas das amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. Por comparação se observa que a estrutura dos picos permanece inalterada para as três amostras, o que indica a presença das mesmas fases em todas elas. Com referência à amostra YPr123 é possível concluir que o íon de Pr entrou no sítio do Y, formando a estrutura "123"esperada. Para estes gráficos, os picos mais intensos foram normalizados em 1000 contagens, para fins de visualização.

Figura 5.1: Difratogramas referentes às amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. O pico mais intenso foi normalizado em 1000 contagens por segundo.



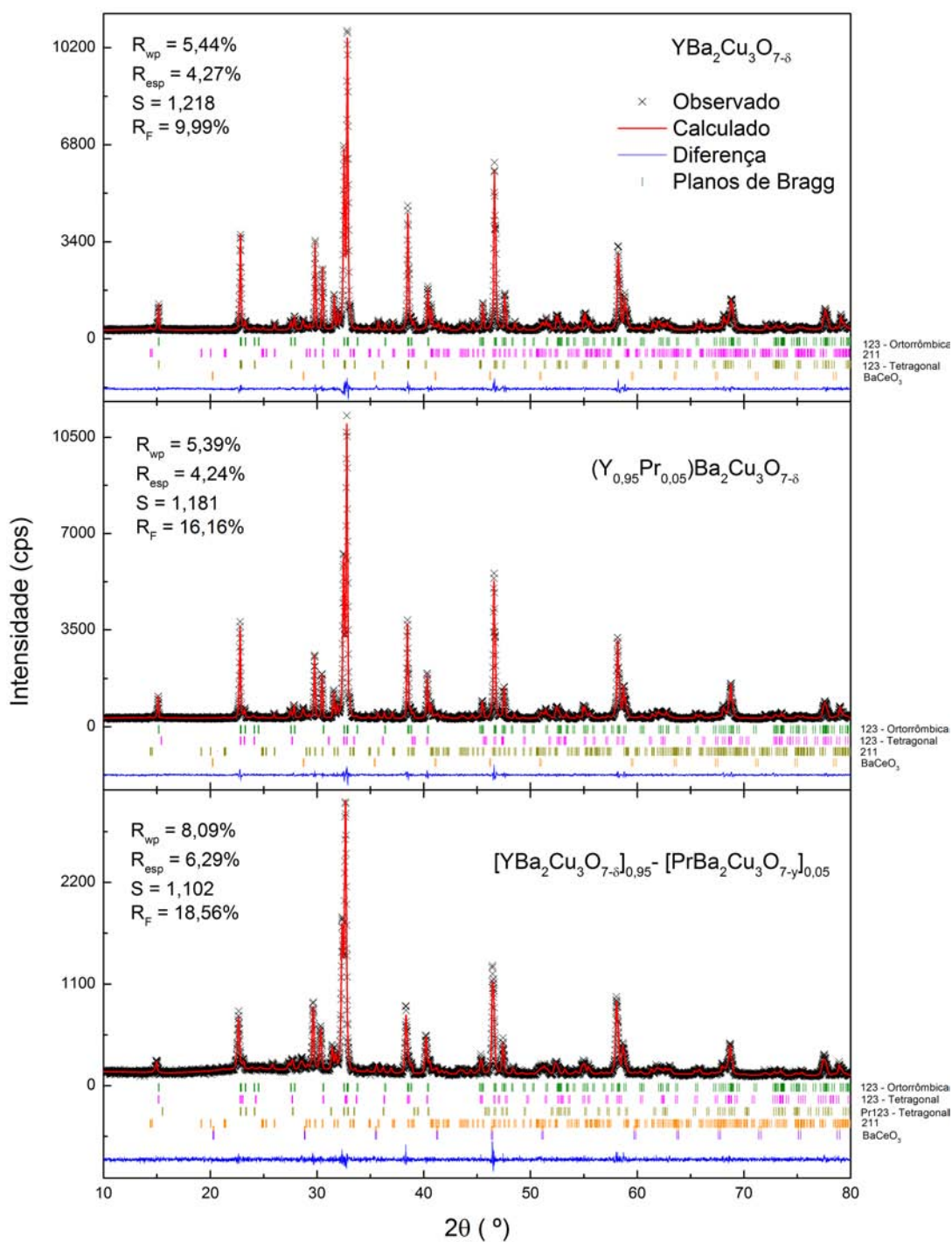
Fonte: o autor.

Com o auxílio do *software* Match! foram identificadas as fases RE123 ortorrômbica, Y211 (fase verde) e também BaCeO₃, a qual é comumente encontrada em sistema texturizados em que se faz o uso de CeO₂ [87, 96]. Considerando que as fases REBa₂Cu₃O_{7-δ} e REBa₂Cu₃O₆ (ortorrômbica e tetragonal) apresentam a mesma estequiometria "123", diferindo apenas na concentração de oxigênio, é provável que, as mesmas ocorram simultaneamente. Deste modo, ambas foram consideradas no refinamento Rietveld, além das outras fases citadas.

Na Figura 5.2 são apresentados os resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld, onde se encontram presentes: os difratogramas obtidos experimentalmente; as curvas calculadas pelo *software* GSAS; a diferença entre os dados observados e os calculados; e os planos de Bragg referentes a cada fase. Neste, também encontram-se presentes os parâmetros R_{wp} , R_{esp} , S e R_F , fornecidos pelo GSAS, os quais indicam a qualidade do refinamento. Os dois primeiros, R_{wp} e R_{esp} , fornecem a diferença percentual entre a intensidade calculada e a observada ponto a ponto, sendo o segundo igual ao melhor valor possível que se poderia obter para R_{wp} , considerando um modelo ideal. A partir destes dois valores é definido o parâmetro S, como sendo a razão entre R_{wp} e R_{esp} . O parâmetro S indica a qualidade do refinamento, "*goodness of fit*",

que quanto mais próximo da unidade melhor é o refinamento. O parâmetro R_F é relacionado à estrutura cristalina proposta e sua concordância com o padrão de difração [78].

Figura 5.2: Difrátogramas de raios X obtidos para cada amostra, juntamente aos respectivos resultados obtidos por refinamento Rietveld. No lado direito inferior encontram-se indicadas as fases referentes a cada conjunto de planos de Bragg, indicados pelas barras verticais.



Fonte: o autor.

Os valores dos parâmetros de rede a , b e c , bem como o volume da cela unitária de cada fase identificada, são listados nas tabelas abaixo. Comparando os resultados obtidos para a fase ortorrômbica RE123, que é a de interesse, verifica-se que a adição de Pr, ou da fase $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, causa um pequeno aumento no valor dos parâmetros de rede, o que está em acordo com os resultados encontrados na literatura [29].

Tabela 5.1: Parâmetros de rede e volume obtidos para a amostra Y123 pelo método de Rietveld.

<i>Fase</i>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3,81873(6)	3,88722(8)	11,6820(1)	173,410(5)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	3,8825(5)	3,8825(5)	11,689(2)	176,20(6)
Y_2BaCuO_5	12,1816(2)	5,6603(1)	7,1327(2)	491,81(2)
BaCeO_3	4,394(1)	4,394(1)	4,394(1)	84,84(6)

Fonte: o autor.

Tabela 5.2: Parâmetros de rede e volume obtidos para a amostra YPr123 pelo método de Rietveld.

<i>Fase</i>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Y}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3,82191(5)	3,88993(6)	11,68281(9)	173,688(4)
$\text{Y}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	3,8944(3)	3,8944(3)	11,506(1)	174,51(3)
Y_2BaCuO_5	12,1882(3)	5,6620(2)	7,1372(1)	492,54(2)
BaCeO_3	4,3938(6)	4,3938(6)	4,3938(6)	84,82(4)

Fonte: o autor.

Tabela 5.3: Parâmetros de rede e volume obtidos para a amostra (Y-Pr)123 pelo método de Rietveld.

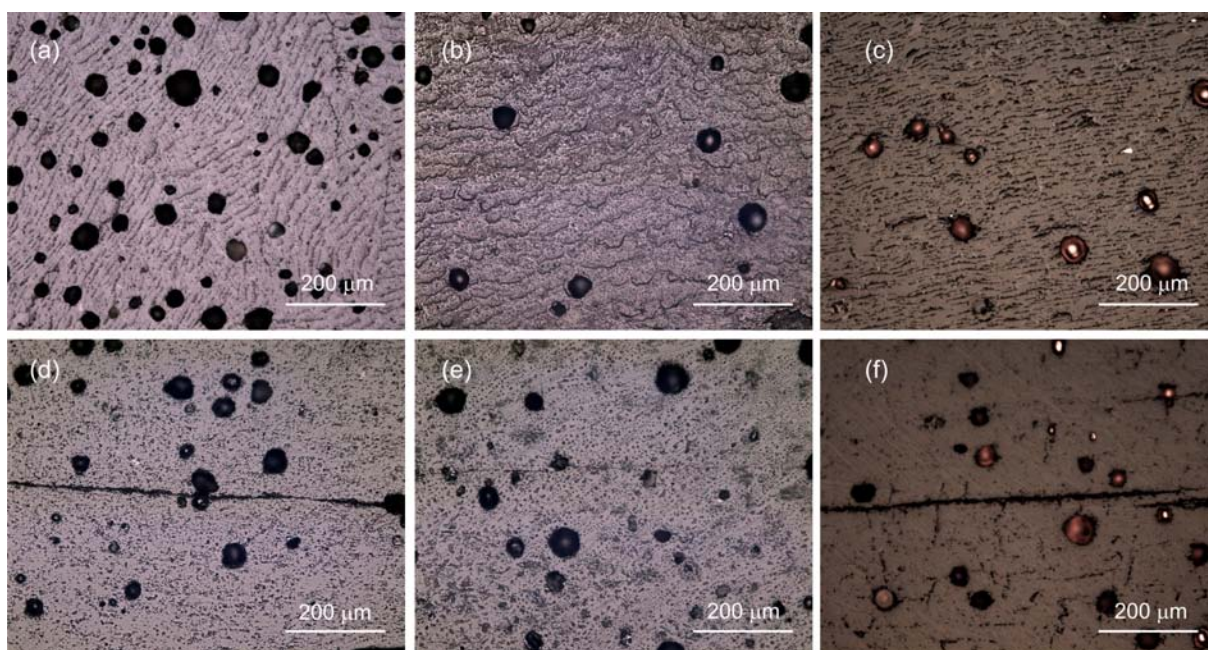
<i>Fase</i>	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	3,8203(1)	3,8890(2)	11,6886(5)	173,66(1)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$	3,8639(3)	3,8639(3)	11,694(1)	174,58(4)
$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	3,8944(4)	3,8944(4)	11,426(2)	173,28(5)
Y_2BaCuO_5	12,191(1)	5,6609(5)	7,1376(7)	492,59(9)
BaCeO_3	4,378(3)	4,378(3)	4,378(3)	4,378(3)

Fonte: o autor.

5.2 Microscopia Ótica, Eletrônica e EDS

Na Figura 5.3 são mostradas as imagens obtidas por microscopia ótica, feitas sobre os planos ab (quadros a/b/c) e $a(b)c$ (quadros d/e/f), referentes às amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. O aumento utilizado foi de 200 vezes. Nestas imagens é possível observar uma grande quantidade de poros, com tamanhos variados, em ambos os planos. É conveniente destacar que o número de poros apresenta variações de uma região para outra das amostras. Portanto, não é possível inferir se a dopagem provocou aumento ou redução no número de poros presentes. Outra característica notória é a textura superficial presente nos planos ab - quadros (a/b/c) - a qual não se faz presente nas superfícies paralelas a $a(b)c$. As superfícies paralelas a $a(b)c$, por sua vez, apresentam algumas trincas microscópicas, com orientação bem definidas, as quais surgem perpendicularmente à direção c cristalográfica [95].

Figura 5.3: Imagens obtidas por microscopia ótica das superfícies polidas paralelamente aos planos ab e $a(b)c$, representadas nos quadros (a/b/c) e (d/e/f), respectivamente. O aumento utilizado foi de 200 vezes.

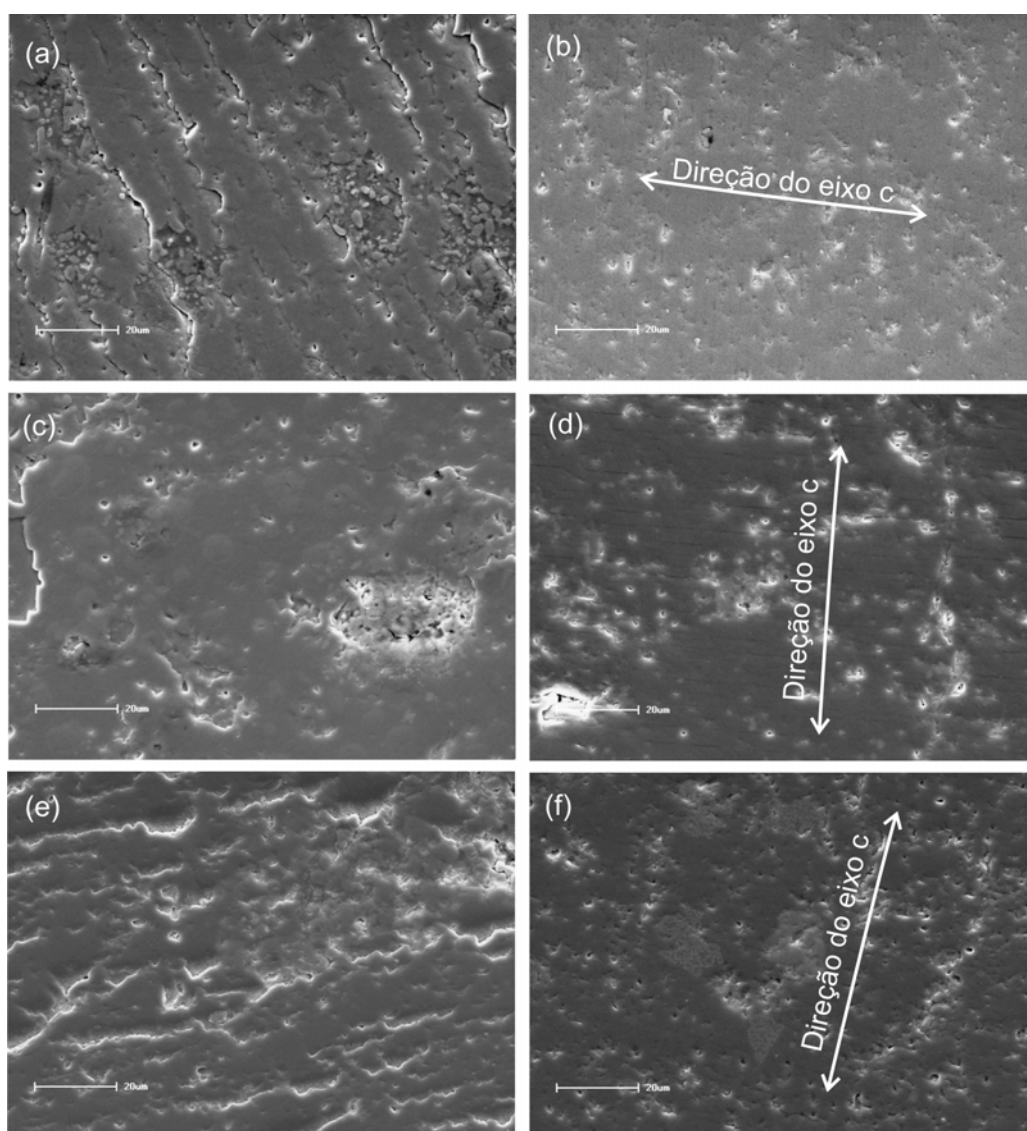


Fonte: o autor.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) são apresentadas na Figura 5.4, as quais foram feitas sobre as superfícies paralelas aos planos ab e $a(b)c$. Os quadros estão organizados, de cima para baixo, com as amostras na ordem Y123, YPr123 e (Y-

Pr)123. As imagens foram obtidas com aumento de 800 vezes, utilizando elétrons secundários. As regiões observadas foram aquelas nas quais a presença de poros era mínima e que fossem representativas para a amostra. De forma semelhante ao observado nos resultados da microscopia ótica, nas imagens obtidas pelo MEV também se observa uma textura no plano ab . Contudo, para a amostra YPr123, representada no quadro (c), esta textura superficial não se mostra tão acentuada quanto para os outros planos ab . Pelos quadros (b/d/f), referentes a superfície $a(b)c$, encontram-se indicados por setas as direções de orientação do eixo c .

Figura 5.4: Imagens obtidas por microscopia eletrônica das superfícies polidas paralelamente aos planos ab e $a(b)c$, representadas nos quadros (a/c/e) e (b/d/f), respectivamente. O aumento utilizado foi de 800 vezes.



A Figura 5.5 mostra as imagens obtidas por MEV a partir de elétrons retro-espalhados. Os quadros (a/b/c) são referentes às superfícies polidas paralelamente ao plano ab das amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, respectivamente, enquanto (d) refere-se ao plano $a(b)c$ da amostra (Y-Pr)123. Através de micro-análises por energia dispersiva foram identificadas, de uma forma geral, as fases: "123", inclusões de fase verde ("211"), BaCeO_3 e precipitados de Au. Este último é decorrente da camada de ouro depositada sobre as superfícies das amostras, para a análise de MEV. Os espectros de EDS correspondentes às regiões intituladas como "Fase 1 e 2" (Figura 5.5) são apresentados na Figura 5.6. Analisando os espectros de EDS verifica-se que a "Fase 1" é constituída principalmente de Ba e Cu. Desta forma, pode-se dizer que a fase em questão é a BaCuO_2 , formada no resfriamento do sistema a partir da reação expressa em (4.1) [75]. A "Fase 2", por sua vez, se demonstra rica em Ba e Cu, com concentrações menores de Ce e Pr, sendo uma fase desconhecida.

Figura 5.5: Microscopia eletrônica obtidas das superfícies polidas das amostras. Os quadros (a/b/c) referem-se aos planos ab das amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, respectivamente, enquanto (d) foi obtido sobre o plano $a(b)c$ da amostra (Y-Pr)123. O aumento utilizado foi de 3000 vezes para todas as imagens. Micro-análises por energia dispersiva foram feitas em diferentes regiões das amostras, com as fases encontradas indicadas pelas setas. Os resultados obtidos nas regiões nomeadas: "Fase 1 e 2" são apresentados na Figura 5.6.

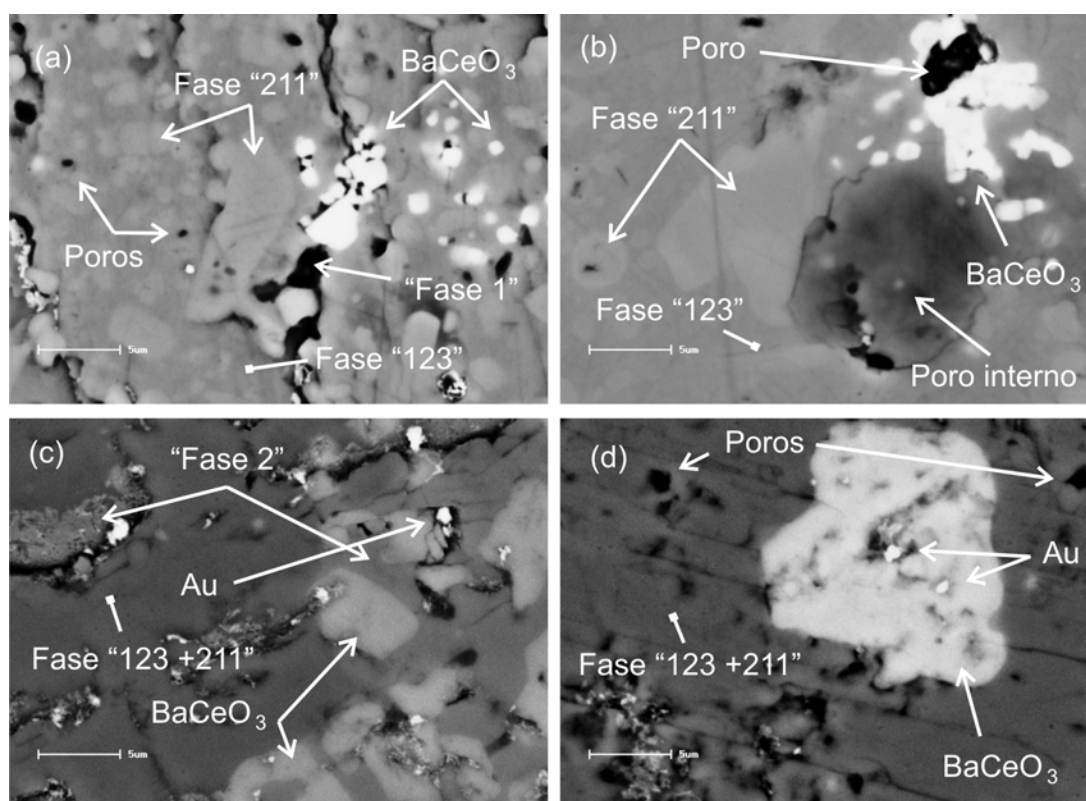
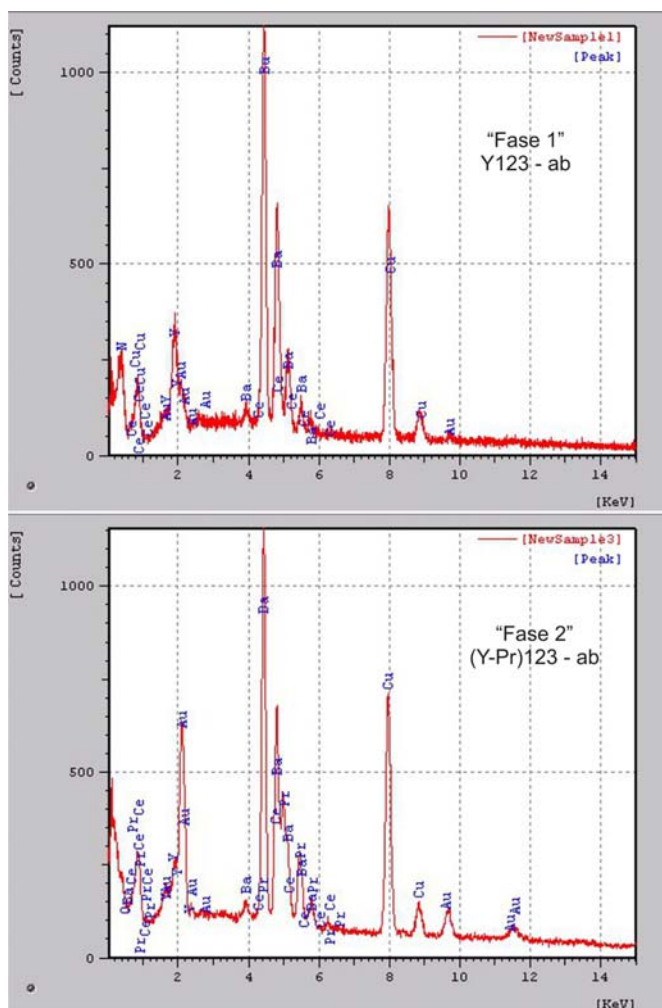


Figura 5.6: Espectros de energia obtidos a partir de micro-análises por energia dispersiva, referentes às fases indicadas na Figura 5.5.



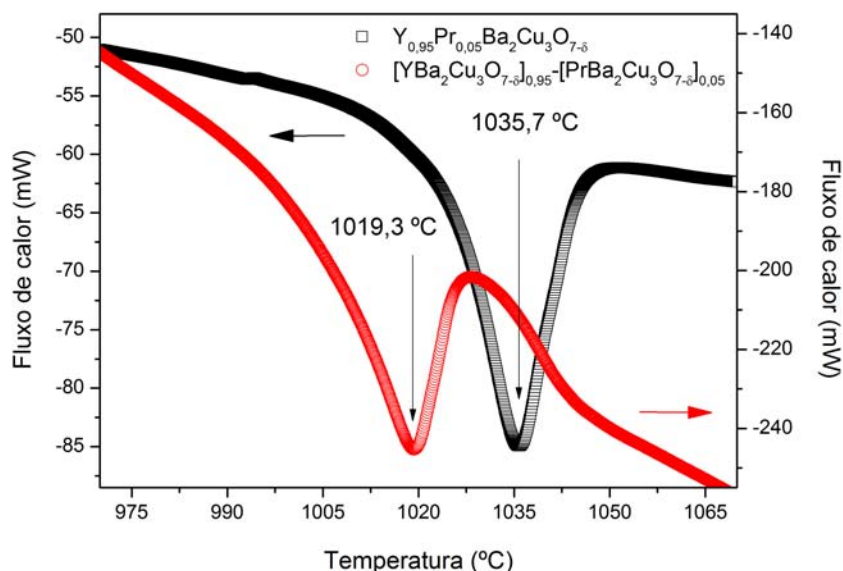
Fonte: o autor.

5.3 Análise Térmica Diferencial (DTA)

As medidas de DTA foram realizadas nas amostras YPr123 e (Y-Pr)123, com o objetivo de se determinar a temperatura de fusão do composto. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.7, onde os dados referentes à amostra YPr123 são indicados no eixo y à esquerda, ao passo que os referentes a amostra (Y-Pr)123 são apresentados à direita. Ambas as curvas demonstram um pico endotérmico, o qual assinala a temperatura de fusão (temperatura peritética) do material. Os valores identificados foram de 1035,7 °C e 1019,3 °C, para as amostras YPr123 e (Y-Pr)123, respectivamente. Para a amostra Y123, foi utilizada a temperatura de

fusão encontrada na literatura, com valor tipicamente da ordem de 1010 °C [67, 72, 73, 74].

Figura 5.7: Resultados das análises térmicas, obtidas para as amostras YPr123 e (Y-Pr)123, cujos resultados encontram-se relacionados no eixo à esquerda e direita, respectivamente.

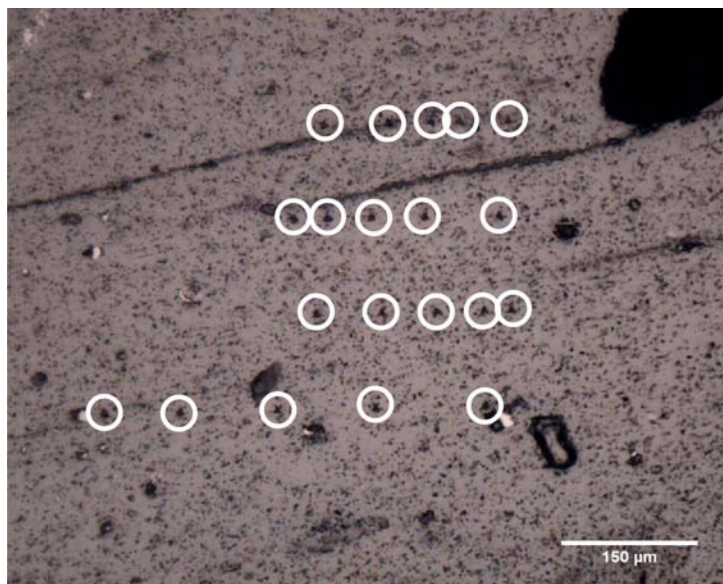


Fonte: o autor.

5.4 Propriedades Mecânicas

Os ensaios de indentação instrumentada foram realizados somente nas amostras Y123 e YPr123, utilizando uma ponta do tipo Berkovich. Com o objetivo de obter um conjunto considerável de dados, foram feitas uma série de indentações sobre as superfícies paralelas ao plano ab e $a(b)c$, para avaliar a anisotropia das amostras. As indentações foram dispostas na forma matricial, sendo feitas 20 nas superfícies da amostra Y123 e 25 na YPr123. A Figura 5.8 apresenta uma imagem representativa obtida por microscopia ótica das indentações feitas sobre a superfície $a(b)c$, referente a amostra YPr123. Pela figura observa-se que os espaçamentos entre indentações não são uniformes, o que se deve a problemas no mecanismo da mesa x-y do equipamento.

Figura 5.8: Conjunto de indentações realizadas sobre a superfícies $a(b)c$, referentes às amostras YPr123. Cada indentação encontra-se destacada por um círculo branco. As imagens foram obtidas por microscopia ótica, com aumento de 200 vezes.



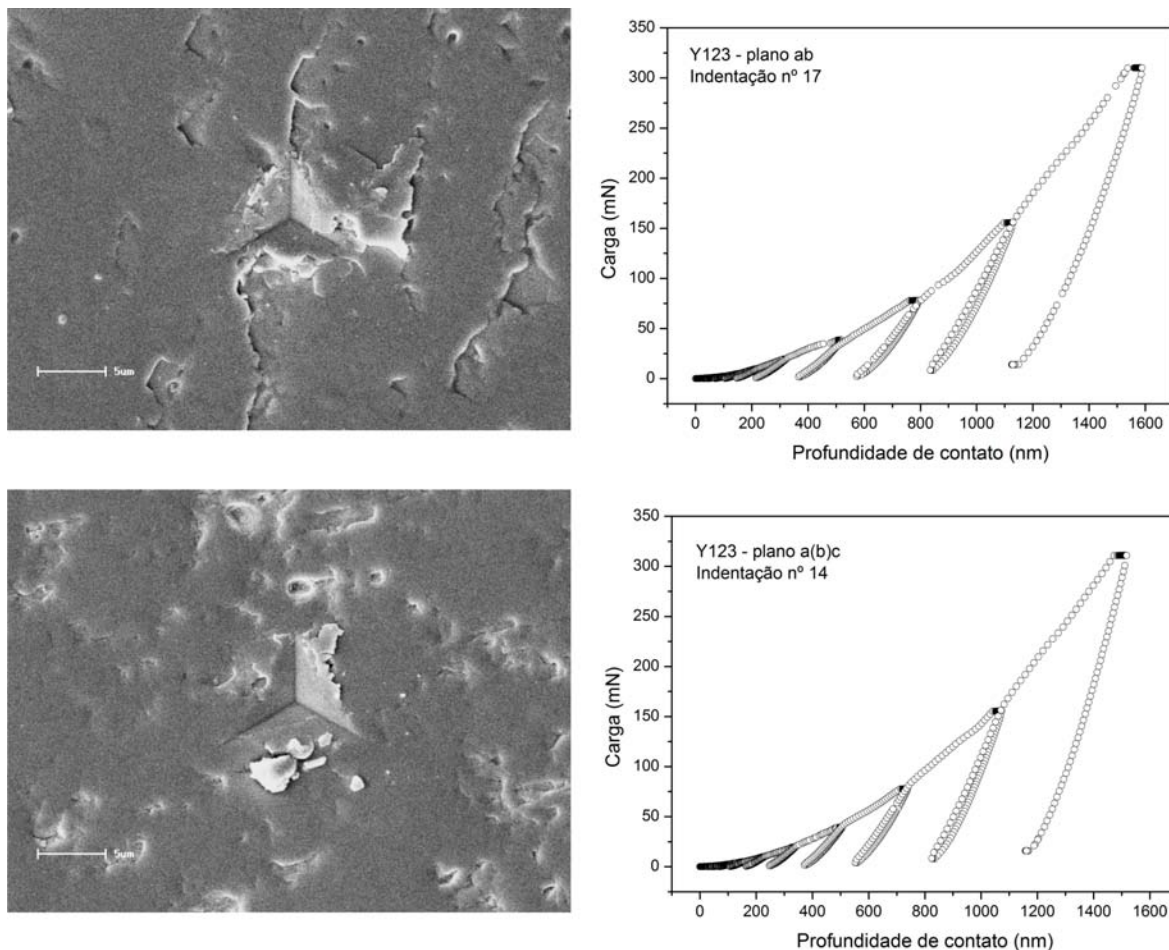
Fonte: o autor.

Os dados pertinentes a indentações feitas sobre poros ou defeitos, ou que se encontram ausentes, foram excluídas das análises. Desta forma, foram excluídos: 8 testes da amostra Y123, plano ab , 7 da superfície $a(b)c$ e 10 de ambas as orientações da YPr123.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 são apresentadas as imagens, obtidas por MEV, das impressões residuais deixadas na superfície das amostras, juntamente as respectivas curvas de carregamento-descarregamento. A Figura 5.9 se refere aos ensaios realizados na amostra Y123, para os planos ab e $a(b)c$.

Na Figura 5.10 são apresentadas as impressões deixadas pela ponta do indentador, decorrentes dos ensaios realizados nos planos ab e $a(b)c$ da amostra YPr123, bem como os respectivos ciclos de carregamento-descarregamento. Observa-se no ciclo de carregamento da amostra YPr123, plano ab , a presença de um desvio do comportamento regular, o qual é chamada de incursão. Estas "falhas" ocorrem quando o penetrador encontra um poro ou um defeito no material, ou ainda quando ocorre a fratura, provocando, desta forma, um aumento abrupto na profundidade, sem que haja um incremento significativo na carga [60, 79]. Tais efeitos contribuem para o erro nas medidas, tendo em vista que a profundidade em questão difere daquela de um material livre de defeitos. Como a dureza é inversamente proporcional ao quadrado da

Figura 5.9: À esquerda são mostradas as imagens, obtidas por microscopia eletrônica com elétrons secundários, das impressões produzidas pelo indentador, sobre os planos *ab* e *a(b)c*, referentes a amostra Y123. Os ciclos de carregamento-descarregamento, ao qual o teste foi submetido, encontram-se nos gráficos de carga (mN) contra profundidade de contato (nm), à direita.

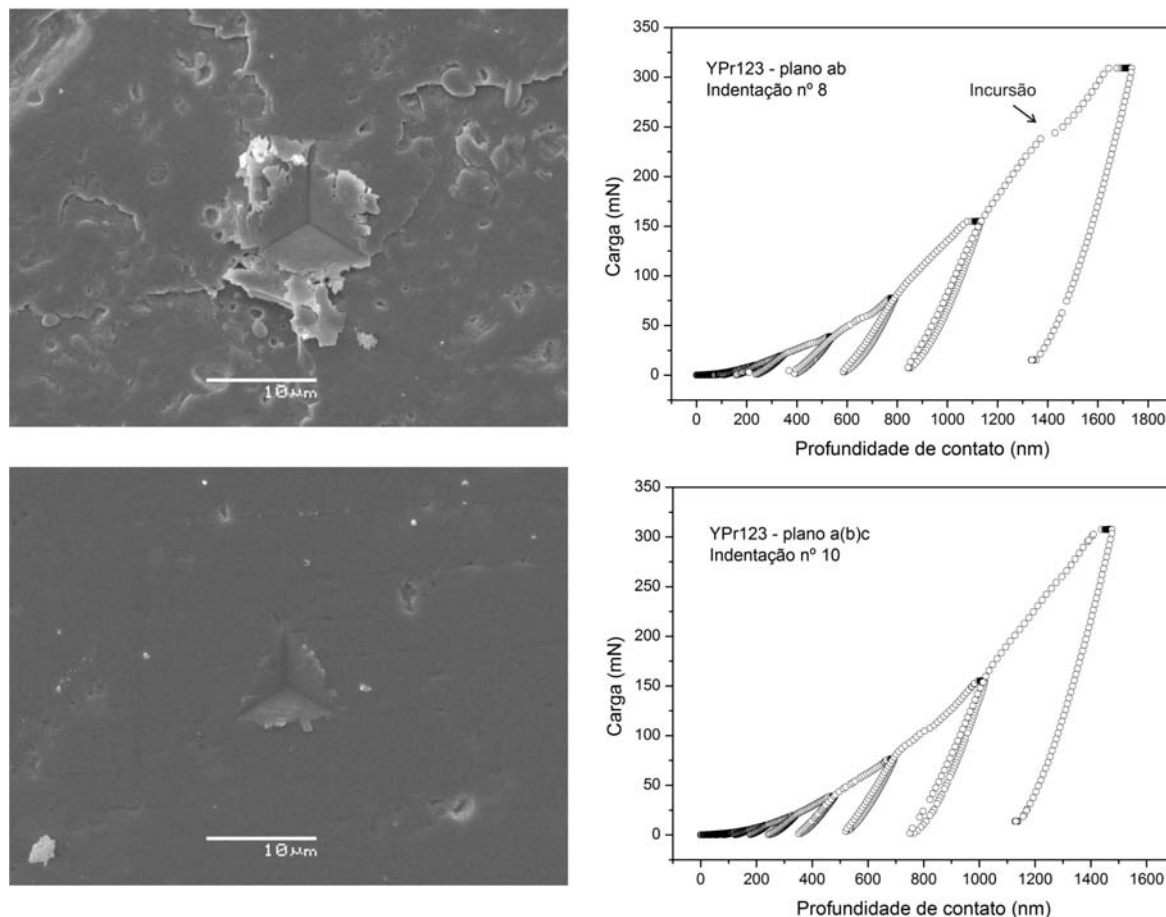


Fonte: o autor.

profundidade, tem-se uma redução no seu valor. Outro tipo de desvio é o aumento na carga sem grandes alterações na profundidade. Isso ocorre quando o penetrador encontra um grão, ou região da amostra, composto por outra fase. Tal comportamento é admissível, uma vez que os compostos estudados apresentam inclusões de fase "211", cujos valores de dureza são mais elevados que os da fase "123"[62].

Os perfis de dureza com a profundidade das amostras analisadas, calculados pelo método de Oliver e Pharr [65], são apresentados no gráfico da Figura 5.11. Neste, observa-se valores mais elevados para as regiões superficiais, decrescendo gradualmente com o aumento da profundidade, até uma região onde o valor tende a se estabilizar. Tal comportamento está de

Figura 5.10: À esquerda são mostradas as imagens, obtidas por microscopia eletrônica com elétrons secundários, das impressões produzidas pelo indentador, sobre os planos ab e $a(b)c$, referentes a amostra YPr123. Os ciclos de carregamento-descarregamento, ao qual o teste foi submetido, encontram-se nos gráficos de carga (mN) contra profundidade de contato (nm), à direita.

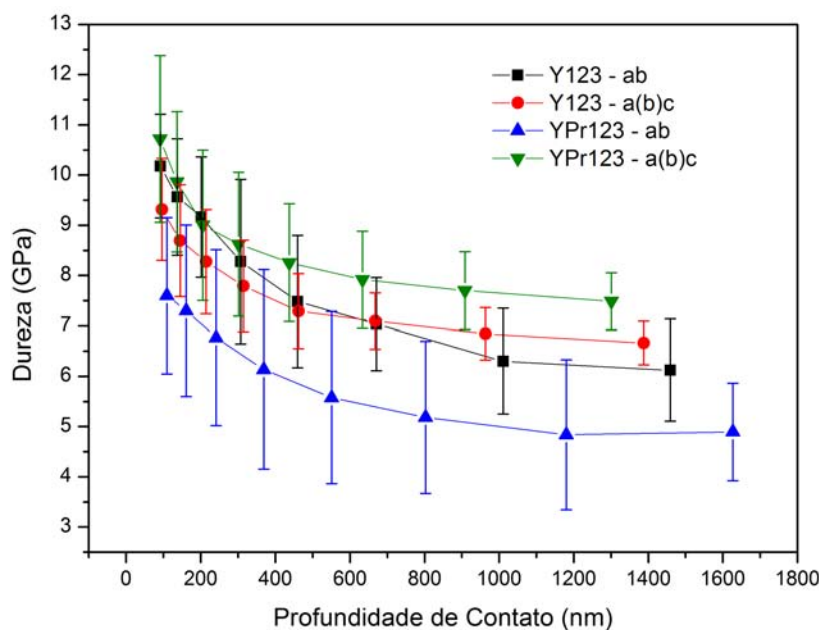


Fonte: o autor.

acordo com o encontrado na literatura e pode ser atribuído a defeitos deixados pelo polimento superficial ou ainda à filmes finos de hidróxidos e carbonatos que formam-se sobre a superfície [60, 80, 96]. Assim, os elevados valores do desvio padrão se devem, principalmente, ao grande número de poros, inclusões de fase verde e de BaCeO_3 . Observa-se que a dureza varia mais expressivamente nas superfícies paralelas ao plano ab , o que pode estar associado a textura superficial observada nas Figuras 5.3 e 5.4.

De um modo geral, a dopagem com Pr provocou uma redução da dureza ($\sim 25\%$) no plano ab , em comparação ao mesmo plano da amostra Y123. Em contrapartida, para o plano $a(b)c$, observa-se um aumento no valor da dureza ordem de 11% . Analisando os resultados para cada amostra separadamente, verifica-se que não há uma diferença significativa nos valores de

Figura 5.11: Comportamento da dureza com a profundidade de contato, para os planos ab e $a(b)c$ das amostras Y123 e YPr123.

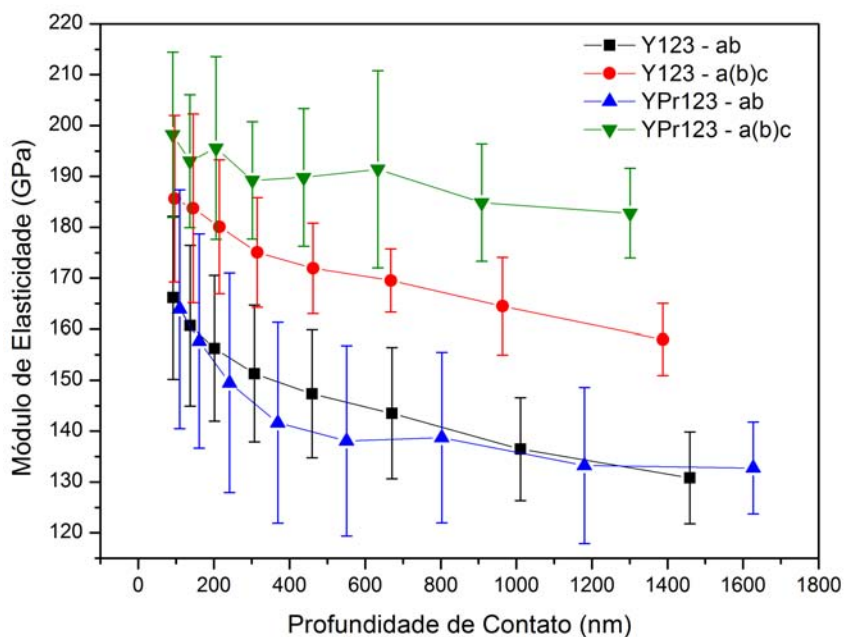


Fonte: o autor.

dureza relacionados à amostra Y123. Comportamento este que não se observa para o YPr123, o qual demonstra uma considerável anisotropia entre os diferentes planos.

Na Figura 5.12 é apresentado o comportamento do módulo de elasticidade (E) com a profundidade de contato, para os planos ab e $a(b)c$ das amostras estudadas. Os resultados revelam maiores valores de E para pontos localizados na superfície das amostras, relativamente aos pontos situados em regiões mais internas. Este comportamento está de acordo com os resultados encontrados na literatura [60, 96]. Da figura é possível observar uma considerável anisotropia no módulo de elasticidade, sendo de aproximadamente 21,5 % para a amostra Y123 e 37,6 % para a YPr123. Tal comportamento é esperado, visto que esta medida de E reflete diretamente da forma como ocorrem às ligações químicas das fases presentes [55]. Foi constatado que a adição do Pr não altera, de forma relevante, o valor do módulo de elasticidade no plano ab , entretanto, para o plano $a(b)c$, foi identificado um considerável aumento, comparado a mesma orientação da amostra Y123.

Figura 5.12: Módulo de elasticidade (E) em função da profundidade de contato, obtida para os planos *ab* e *a(b)c* das amostras estudadas.



Fonte: o autor.

Os valores do módulo de elasticidade obtidos, bem como os de dureza (H), estão relacionados na Tabela 5.4. Na literatura são encontrados, para o sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizado, valores da ordem de 140 a 200 GPa e 160 a 190 GPa, para os planos *ab* e *a(b)c*, respectivamente [58, 59, 60, 62], mostrando uma boa concordância com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 5.4: Valores da dureza (H) e do módulo elástico (E) encontrados para as amostras Y123 e YPr123, planos *ab* e *a(b)c*, os quais são obtidos considerando o valor do último ponto do gráfico.

Amostra	Plano	H (GPa)	E (GPa)
Y123	<i>ab</i>	6 ± 1	130 ± 9
	<i>a(b)c</i>	$6,7 \pm 0,4$	158 ± 7
YPr123	<i>ab</i>	5 ± 1	133 ± 9
	<i>a(b)c</i>	$7,5 \pm 0,6$	183 ± 9

Fonte: o autor.

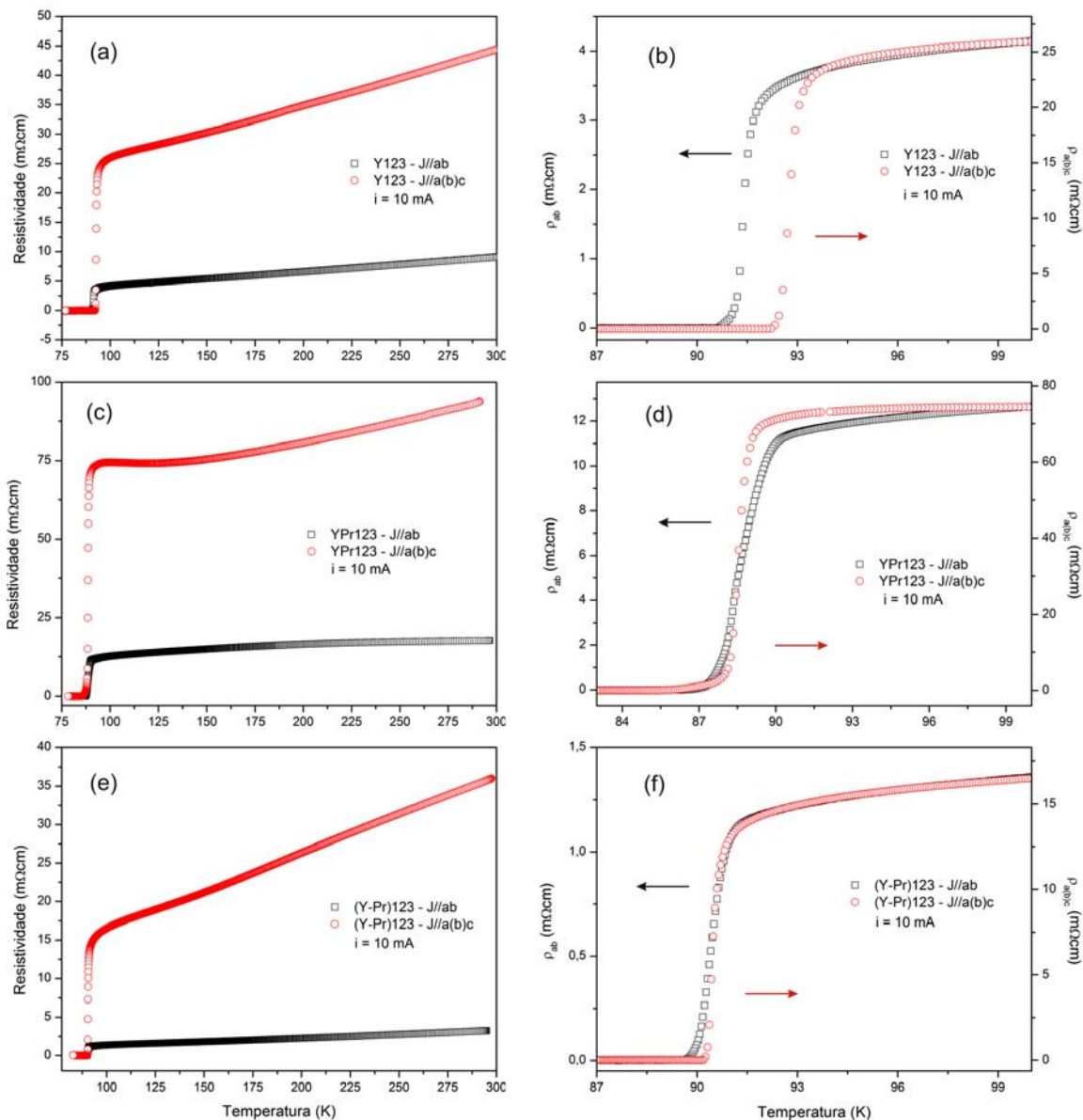
5.5 Propriedades Elétricas e Magnéticas

5.5.1 Transporte Eletrônico

Na Figura 5.13 são apresentadas as curvas referentes ao comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura, para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, com corrente (10 mA) aplicada paralelamente aos planos ab e $a(b)c$. Nos quadros (a/c/e) são apresentadas as medidas realizadas no intervalo de temperatura entre 77 e 300 K, com as mostras sendo resfriadas. Estas curvas revelam que os valores da resistividade ao longo do plano $a(b)c$ são maiores que os observados para o ab , resultado que corrobora com vários outros resultados que mostram a presença da anisotropia nestes sistemas [82, 95, 96]. No quadro (c) observa-se um desvio do comportamento metálico na curva com $J // a(b)c$ para a região próxima a transição supercondutora, resultado este comumente identificado nesta configuração - $J // a(b)c$ - em sistemas texturizados [96].

Nas curvas (b/d/f) são apresentados detalhes das transições supercondutoras correspondentes, respectivamente, as curvas (a/c/e). Nestes, os valores de resistividade estão dispostos como segue: a resistividade paralela ao plano ab , na coluna à esquerda, e a resistividade no plano $a(b)c$ à direita, como indicado pelas setas. Observa-se um deslocamento relativo entre as curvas de resistividade da amostra Y123, para as diferentes configurações de aplicação da corrente $J // ab$ e $a(b)c$, o que implica em valores distintos de T_C . Resultados similares a este são encontrados na literatura [87, 96]. Este comportamento é observado de forma menos expressiva nas outras amostras, as quais apresentam T_C 's ligeiramente distintos para cada orientação.

Figura 5.13: Variação da resistividade elétrica, como função da temperatura, para as amostras Y123 (a/b), YPr123 (c/d) e (Y-Pr)123 (e/f), realizadas em campo nulo. As curvas à esquerda mostram o comportamento resistivo entre 77 e 300 K, evidenciando a anisotropia dos sistemas estudados. A região nas proximidades da transição supercondutora é indicada nos quadros (b/d/f), com ρ_{ab} expresso no eixo y à esquerda e $\rho_{a(b)c}$ à direita. As referidas medidas foram obtidas utilizando uma corrente de 10 mA, aplicada paralelamente aos planos ab e $a(b)c$, com a aquisição de dados sendo feita com resfriamento das amostras.

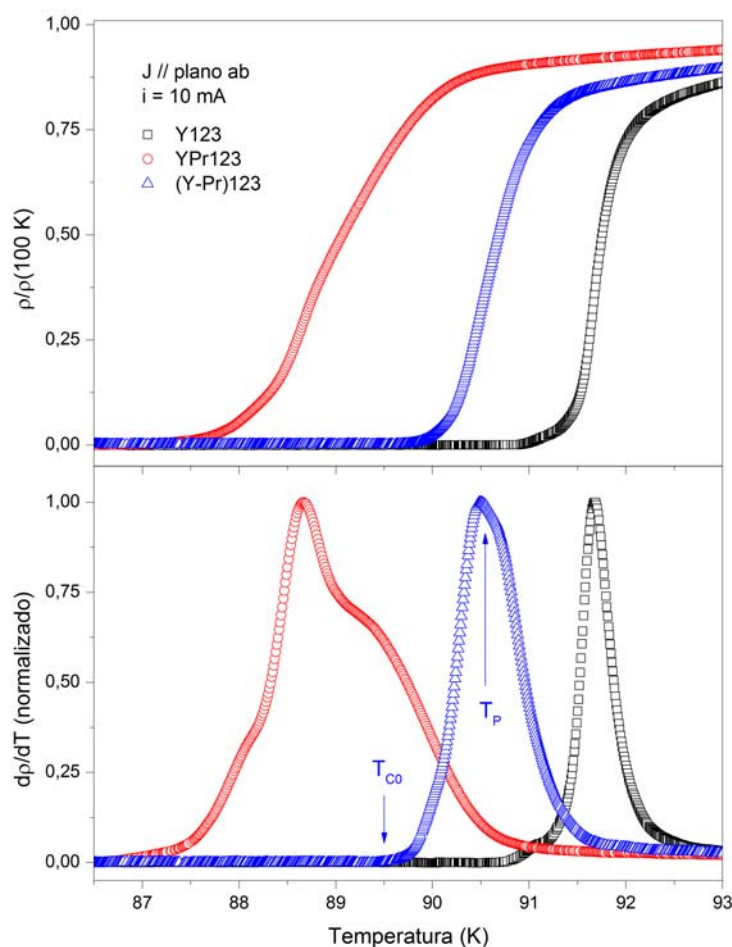


Fonte: o autor.

Nas Figuras 5.14 e 5.15 são mostradas as curvas de resistividade elétrica e $d\rho/dT$ em função da temperatura, com correntes aplicadas ao longo dos planos ab e $a(b)c$, respectivamente. As medidas foram realizadas com as amostras sendo aquecidas, utilizando uma taxa de aproximadamente 2K/h e corrente de 10 mA. Os valores da resistividade no gráfico foram normalizados em 100 K e as curvas de $d\rho/dT$ pelo valor máximo da derivada, para fins de

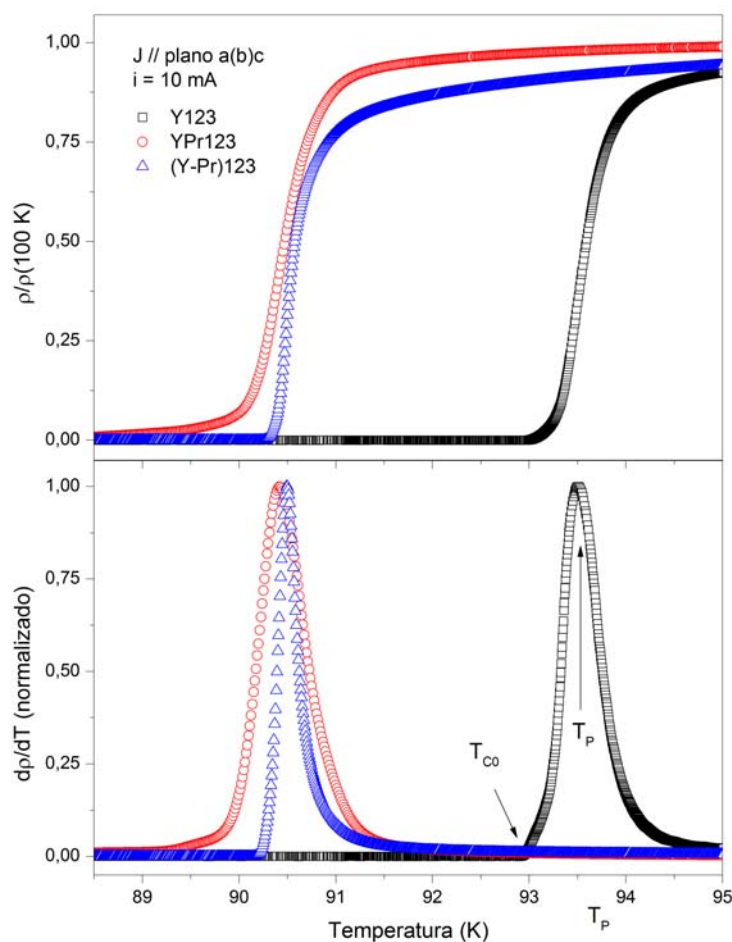
comparação. Observa-se que, em ambas as medidas, a adição de praseodímio reduz o valor de T_P (temperatura de pico da curva de $d\rho/dT$), que é aproximadamente igual a temperatura crítica (T_C) de *bulk* para amostras homogêneas. Esta redução de T_P , com a dopagem de Pr, corrobora com os resultados da literatura [40]. Dentre as amostras estudadas a YPr123 é a que demonstrou as menores temperaturas de pico, ao passo que a amostra (Y-Pr)123, tendo mesma estequiometria que a YPr123, apresentou uma temperatura de transição, para $J // ab$, intermediária entre as das amostras YPr123 e Y123. Para o caso com $J // a(b)c$, as amostras YPr123 e (Y-Pr)123 demonstraram T_C 's ligeiramente distintos e inferiores ao obtido para o composto Y123.

Figura 5.14: Comparação entre as medidas de resistividade elétrica e $d\rho/dT$, em função da temperatura, para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. A corrente de indução utilizada foi de 10 mA, aplicada paralelamente aos planos *ab*. As curvas de ρ e $d\rho/dT$ foram normalizadas em 100 K e no valor de T_P , respectivamente, para efeito de comparação. Os valores de T_P e T_{C0} , indicados pelas setas, se referem às temperaturas de pico e de resistência nula, respectivamente.



Fonte: o autor.

Figura 5.15: Comparação entre as medidas de resistividade elétrica e $d\rho/dT$, em função da temperatura, para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. A corrente de indução utilizada foi de 10 mA, aplicada paralelamente aos planos $a(b)c$. As curvas de ρ e $d\rho/dT$ foram normalizadas em 100 K e no valor de T_P , respectivamente, para efeito de comparação. Os valores de T_P e T_{C0} , indicados pelas setas, se referem às temperaturas de pico e de resistência nula, respectivamente.



Fonte: o autor.

Pela Figura 5.13 constata-se que a transição supercondutora é mais acentuada no plano $a(b)c$ do que no ab , o que condiz com a literatura [87, 96]. Este resultado também pode ser observado nas curvas de $d\rho/dT$, Figuras 5.14 e 5.15, as quais demonstram uma largura de transição, que é o intervalo de temperatura com $d\rho/dT$ diferente de zero, maiores nos planos ab do que em $a(b)c$. Isso está relacionado a estrutura cristalina ortorrômbica deste sistema que apresenta condutividade elétrica mais elevada no plano ab , devido a presença dos planos de CuO_2 , que para a direção c .

Na Tabela 5.5 encontram-se relacionados os valores de T_P e T_{C0} , encontrados a partir das medidas de transporte eletrônico, para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123. Os referidos

valores foram determinados identificando a temperatura de pico das curvas de $d\rho/dT$ e onde seu valor se anulava (T_{C0}).

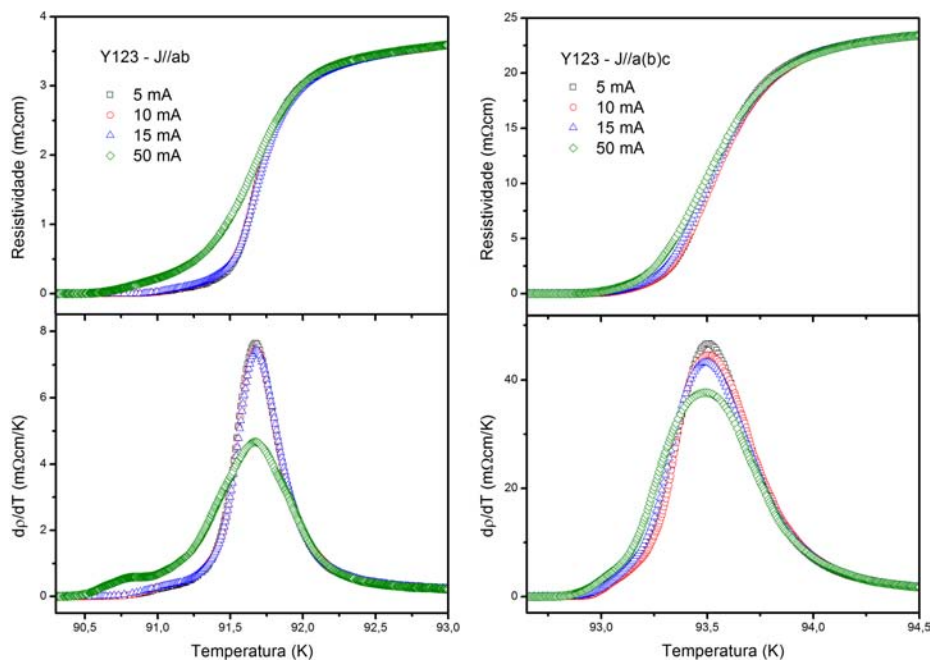
Tabela 5.5: Valores encontrados para a temperatura de pico (T_P) e T_{C0} , sendo este último a temperatura de resistência nula do sistema.

Amostra	Plano	T_P (K)	T_{C0} (K)
Y123	<i>ab</i>	91,68	90,71
	<i>a(b)c</i>	93,51	92,90
YPr123	<i>ab</i>	88,67	86,17
	<i>a(b)c</i>	90,42	87,02
(Y-Pr)123	<i>ab</i>	90,50	89,49
	<i>a(b)c</i>	90,49	90,11

Fonte: o autor.

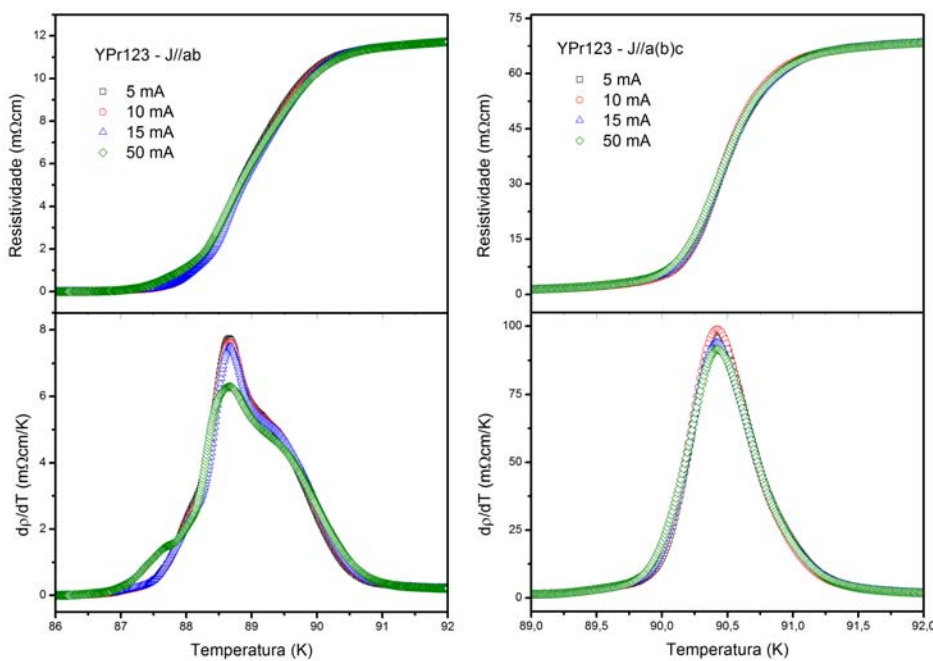
Nas Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 são mostrados os gráficos de resistividade e $d\rho/dT$, como função da temperatura, para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, respectivamente. As medidas foram obtidas pela aplicação de diferentes valores de corrente, aplicadas ao longo das direções *ab* e *a(b)c*. Por meio dos gráficos, observa-se que a densidade de corrente altera a forma das curvas para as regiões próximas a T_{C0} . Este efeito é explicitado nas curvas de $d\rho/dT$, onde se verifica que, de maneira geral, as medidas com $J // ab$ são mais afetadas. O mesmo comportamento é observado nos resultados para $J // a(b)c$, os quais, entretanto, se apresentam de forma menos expressiva. Analisando os gráficos de $d\rho/dT$, pode-se notar que a temperatura do pico principal não é significativamente alterada, o que indica que a variação de i (ou J), para os valores utilizados, não modifica T_C . A influência da corrente em T_{C0} sugere a presença de ligações fracas, além de um baixo "grau de alinhamento" entre grão, o que é exibido predominantemente por sistemas policristalinos, onde não se tem uma orientação preferencial entre grãos.

Figura 5.16: Curvas de resistividade e $d\rho/dT$ medidas em função da temperatura. Os resultados são referentes a amostra Y123, para $i = 5, 10, 15$ e 50 mA, aplicadas paralelamente aos planos ab - quadros à esquerda - e $a(b)c$ - gráficos à direita.



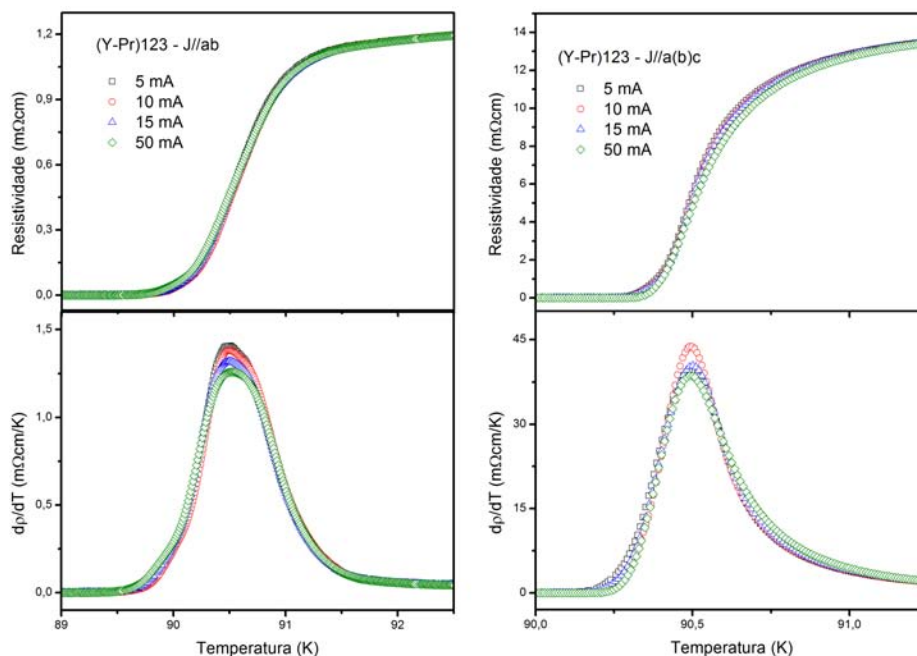
Fonte: o autor.

Figura 5.17: Curvas de resistividade e $d\rho/dT$ medidas em função da temperatura. Os resultados são referentes a amostra YPr123, para $i = 5, 10, 15$ e 50 mA, aplicadas paralelamente aos planos ab - quadros à esquerda - e $a(b)c$ - gráficos à direita.



Fonte: o autor.

Figura 5.18: Curvas de resistividade e $d\rho/dT$ medidas em função da temperatura. Os resultados são referentes a amostra (Y-Pr)123, para $i = 5, 10, 15$ e 50 mA, aplicadas paralelamente aos planos ab - quadros à esquerda - e $a(b)c$ - gráficos à direita.



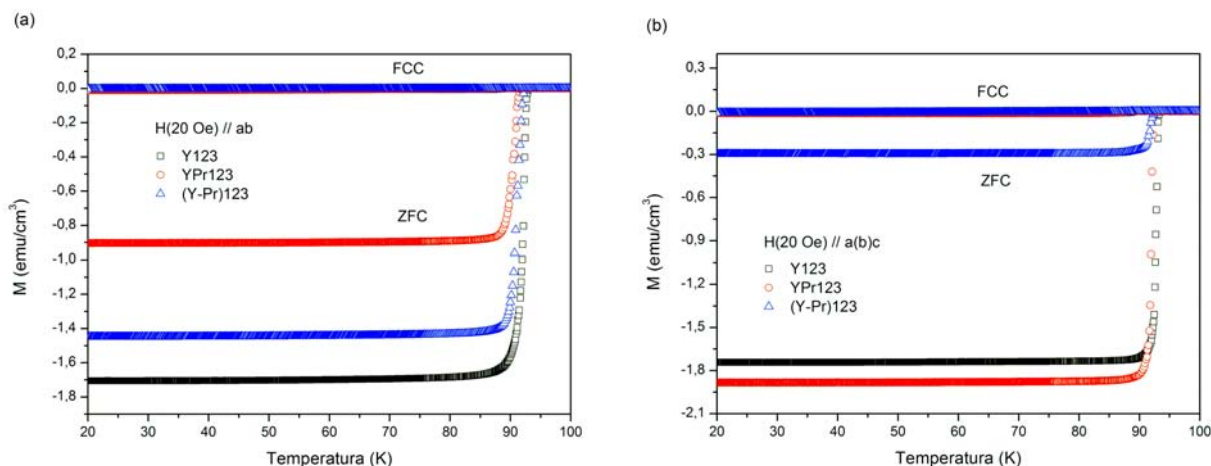
Fonte: o autor.

5.5.2 Medidas de Magnetização

Na Figura 5.19 estão apresentadas as curvas de magnetização, medidas em função da temperatura, para as amostras estudadas. Os resultados são referentes as curvas ZFC-FCC, onde foi utilizado um campo magnético de 20 Oe, aplicado paralelamente aos planos ab (quadro a) e $a(b)c$ (quadro b). O sinal ZFC se mostra mais intenso nas curvas ZFC-FC porque está relacionado ao efeito de blindagem do campo, ao passo que as curvas FCC baseiam-se no efeito Meissner, as quais são menos intensas devido ao aprisionamento de vórtices [75].

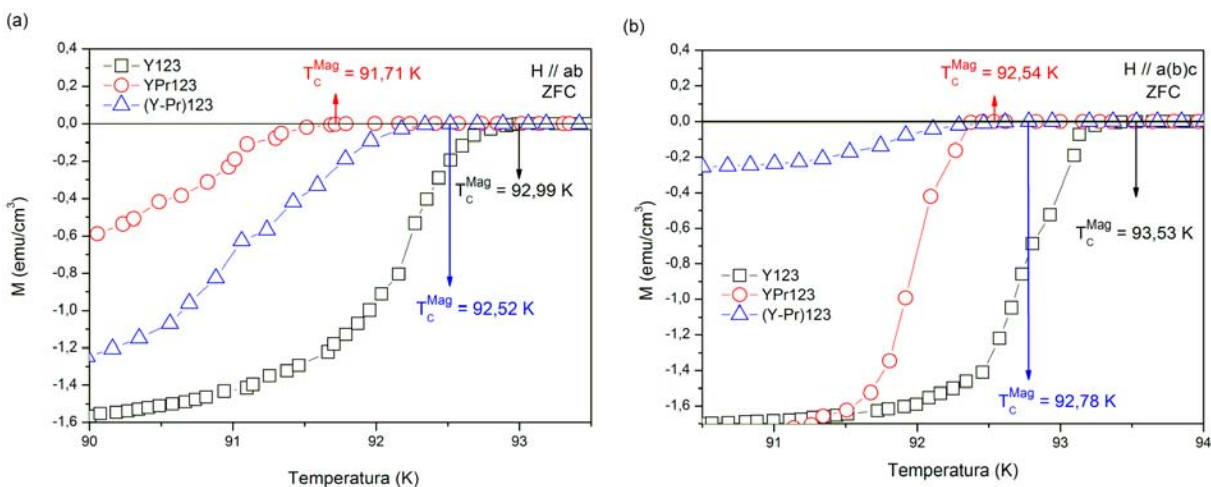
Na Figura 5.20 encontram-se representadas somente as curvas ZFC, ajustadas na região próxima à transição supercondutora. A temperatura de transição magnética (T_C^{Mag}) foi identificada pelo ponto no qual a magnetização começa a diferir do valor nulo, como indicado pelas setas na figura.

Figura 5.19: Medidas de ZFC-FCC realizadas nas amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, com campo magnético de 20 Oe, sendo: (a) $H // ab$ e (b) $H // a(b)c$.



Fonte: o autor.

Figura 5.20: Curvas de ZFC ajustadas próximas às regiões de transição magnéticas, com (a) $H // ab$; (b) $H // a(b)c$. Encontra-se indicado nos gráficos, por meio de setas, os valores de T_C^{Mag} .



Fonte: o autor.

Na Tabela 5.6 são relacionados os valores de T_C^{Mag} encontrados pelas curvas de magnetização, os quais diferem dos valores de T_P (Tabela 5.5). Comportamento semelhante a este foi obtido por Pinheiro et al. [96], ao estudar o sistema supercondutor $(Y-Er)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizado.

Tabela 5.6: Temperatura de transição magnética, obtida a partir das medidas de ZFC.

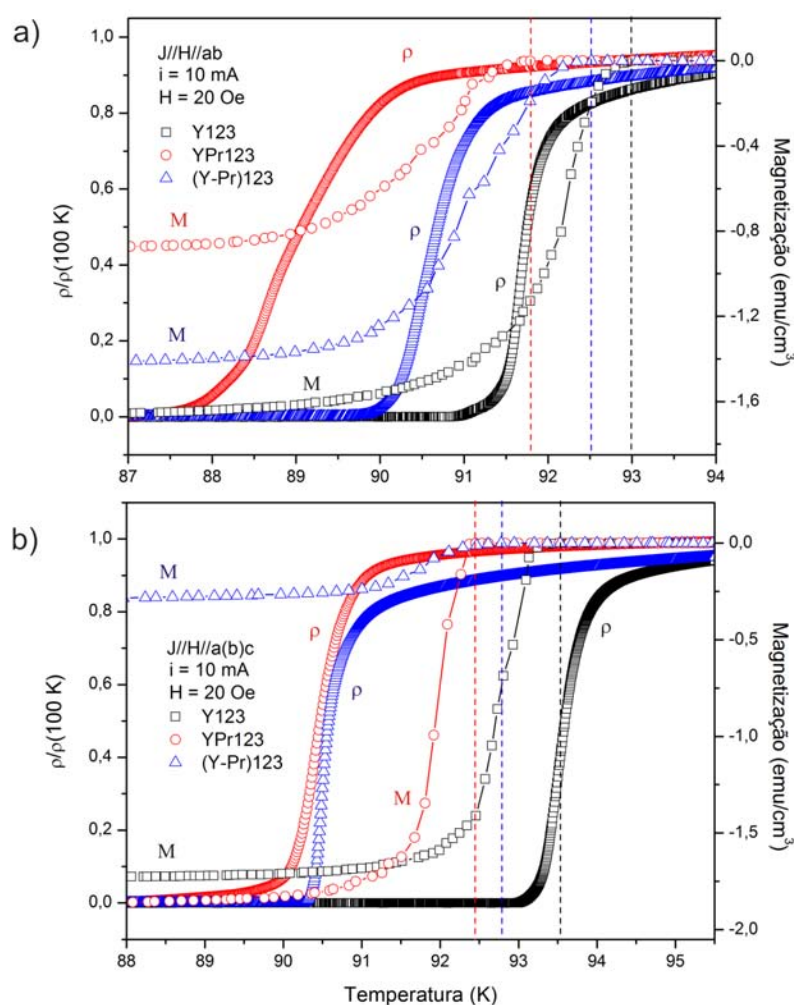
Amostra	Plano	T_C^{Mag} (K)
Y123	ab	92,99
	$a(b)c$	93,53
YPr123	ab	91,71
	$a(b)c$	92,54
(Y-Pr)123	ab	92,52
	$a(b)c$	92,78

Fonte: o autor.

Na Figura 5.21 são apresentadas as curvas de resistividade elétrica e as curvas ZFC. Por meio destas é possível estabelecer uma comparação entre os T_C 's obtidos a partir de cada medida. Os valores identificados a partir da magnetização estão indicados pelas linhas verticais tracejadas. No quadro (a) são relacionadas às curvas com $J // H // ab$, ao passo que em (b) tem-se $J // H // a(b)c$. Os valores de resistividade elétrica, representados no eixo y à esquerda, foram normalizados em 100 K, para melhor visualização. Por sua vez, as curvas de magnetização ZFC, têm os valores informados no eixo à direita. Pela comparação das medidas verifica-se claramente a discrepância entre os diferentes T_C 's, sendo que apenas o valor referente à amostra Y123, com $J // H // a(b)c$, coincidiu. Entretanto, por meio das linhas tracejadas na vertical (valores de T_C^{Mag}), percebe-se um padrão entre as medidas. Analisando, primeiramente, o quadro (a), verifica-se que, tanto pelas curvas de ρ como para as de magnetização, os valores de T_C , pertinentes às amostras Y123 e (Y-Pr)123, demonstram-se próximos, sendo o T_C de YPr123 mais "afastado". Pode-se constatar isso pelos valores relacionados nas Tabelas 5.5 e 5.6. Comportamento semelhante é verificado no quadro (b) - com $J // H // a(b)c$ - sendo que agora as amostras YPr123 e (Y-Pr)123 exibem valores próximos, com o T_C de Y123 maior. Desta forma, pode-se dizer que os resultados estão coerentes, mesmo com a discrepância nos valores de T_C . Além disso, tal diferença se deve também ao método empregue para a determinação de cada temperatura crítica ($T_C(\rho)$ e T_C^{Mag}). Pelas medidas de transporte eletrônico, como já mencionado, é adotado como T_C a temperatura de pico da curva de $d\rho/dT$, mesmo com o

sistema apresentando regiões já supercondutoras devido as flutuações térmicas. Para o caso das medidas magnéticas, considera-se T_C como sendo a temperatura em que o sistema demonstra alguma resposta magnética ao campo aplicado, sinal este que é intensificado com a redução da temperatura.

Figura 5.21: Comparação entre as curvas de resistividade elétrica e magnetização, medidas em função da temperatura, organizadas em: (a) $J//H//ab$; (b) $J//H//a(b)c$. Os dados referentes à resistividade, expressos no eixo y da esquerda, forma normalizados em 100 K para fins de comparação. Os valores de magnetização encontram-se relacionados no eixo das ordenadas à direita, sendo os T_C^{Mag} , encontrados nestas medidas, indicados pelas linhas tracejadas verticais. Por meios dos gráficos pode-se identificar um padrão entre as curvas, o que mostra a consistência entre as medidas.

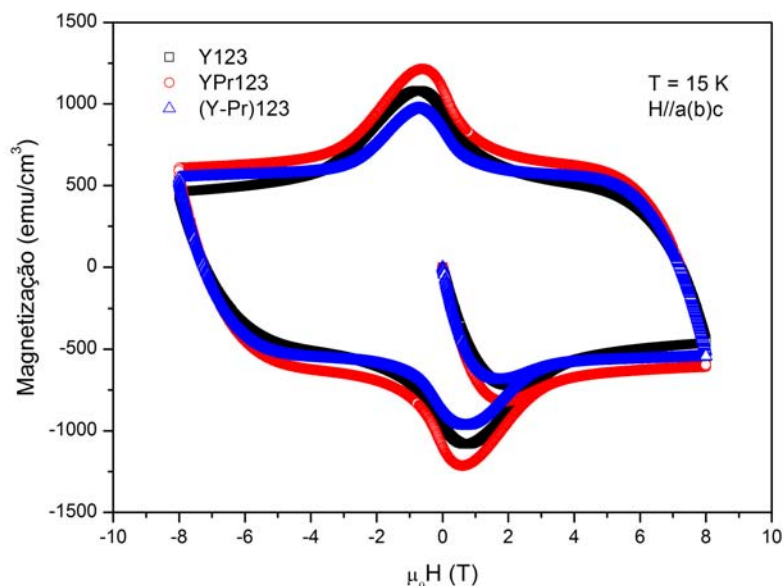


Fonte: o autor.

Medidas de ciclos de histerese magnética foram realizadas para determinar os valores de densidade de corrente crítica. Para tanto, foi utilizado o modelo de Bean, descrito na seção 3.3. As curvas de histerese foram obtidas com $H // a(b)c$ e encontram-se representadas na

Figura 5.22. As medidas foram realizadas a uma temperatura constante de 15 K, abrangendo um intervalo de campo entre -8 e +8 T.

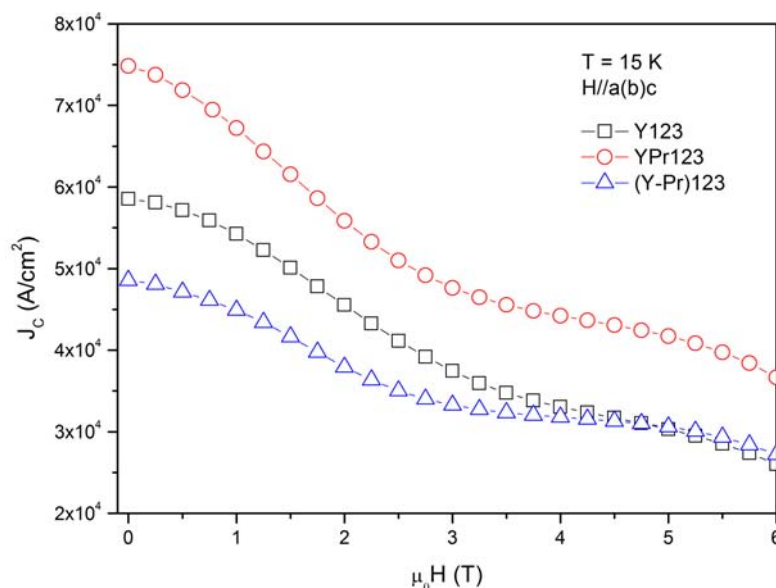
Figura 5.22: Ciclo de histerese magnética para as amostras Y123, YPr123 e (Y-Pr)123, obtidos com $H // a(b)c$, sendo as medidas realizadas em 15 K.



Fonte: o autor.

A partir da diferença do momento magnético (ou magnetização), calculada pelas curvas de histerese, e conhecendo-se as dimensões das amostras, pode-se calcular os valores de J_C fazendo uso da Equação (3.23). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.23, pela qual se observa a dependência de J_C , referente ao plano $a(b)c$, com o campo aplicado. As amostras, de uma maneira geral, demonstram densidades de corrente da ordem de 10^4 A/cm² em campo nulo. Pela literatura são encontrados valores entre 10^4 e 10^6 A/cm² [83, 84], o que indica que as amostras estudadas não apresentam uma qualidade tão boa, como observadas nas curvas de $d\rho/dT$ das Figuras 5.16, 5.17 e 5.18. Pela Figura 5.23, observa-se claramente que a dopagem com Pr, para o caso da amostra YPr123, promoveu um aumento nos valores de J_C , em comparação a amostra pura (Y123), o que está de acordo com a literatura [83]. Entretanto, para a amostra (Y-Pr)123, que também contém praseodímio, verificou-se valores inferiores para J_C , em baixos campos, e da mesma ordem, em altos campos, que os obtidos para a amostra Y123.

Figura 5.23: Densidade de corrente crítica (J_C) como função do campo magnético, aplicado paralelamente ao plano $a(b)c$. Os valores foram calculados a partir do ciclo de histerese utilizando o modelo de Bean.



Fonte: o autor.

5.6 Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica

Esta seção se reserva a análise e discussão da influência das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica das amostras estudadas. Num primeiro momento, será apresentado o método numérico utilizado para o tratamento dos dados. Em seguida serão apresentados e discutidos os resultados encontrados, primeiramente, para o plano ab , e em seguida para o plano $a(b)c$.

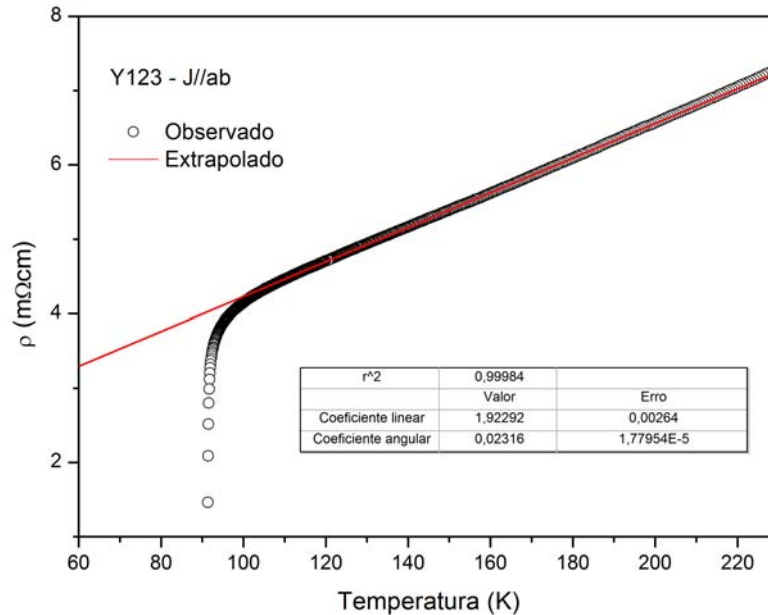
5.6.1 O Método de Análises

Como discutido no Capítulo 3, as flutuações térmicas influenciam fortemente as propriedades de transporte eletrônico, principalmente nas regiões vizinhas a T_C . Isso é observado nas medidas de resistividade elétrica que, com a redução da temperatura para valores próximos a T_C , apresentam um desvio do comportamento linear. Essa condutividade "extra" (paracondutividade) que surge, devido às flutuações da temperatura no sistema, é definida como

$$\Delta\sigma \equiv \sigma - \sigma_R \tag{5.1}$$

em que σ é o inverso da resistividade elétrica medida experimentalmente ($\sigma = 1/\rho$) e σ_R é a condutividade regular, ou seja, o valor de condutividade apresentado pelo sistema se não houvessem flutuações térmicas. Este último é extrapolado do regime linear da resistividade ($\sigma_R = 1/\rho_R$) para altas temperaturas ($T > T_C$). A Figura 5.24 mostra a extrapolação da resistividade regular para a amostra Y123, com corrente de 10 mA aplicada ao longo do plano *ab*.

Figura 5.24: Extrapolação da resistividade regular ρ_R para a amostra Y123, com $J // ab$.



Fonte: o autor.

Sendo o excesso de condutividade atribuído às flutuações térmicas, admite-se que $\Delta\sigma$ respeita uma lei de potência com a forma

$$\Delta\sigma = A(T - T_C)^{-\lambda} \tag{5.2}$$

onde A é uma constante e λ é o expoente crítico. Para a análise dos dados é definida a grandeza χ_σ , dada por [85]

$$\chi_\sigma \equiv -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma) \quad (5.3)$$

Desta forma, combinando (5.2) e (5.3) e efetuando a derivada, obtém-se

$$\frac{1}{\chi_\sigma} = \frac{1}{\lambda}(T - T_C) \quad (5.4)$$

Logo, pode-se identificar os valores de T_C e de λ , simultaneamente, pela identificação de regimes lineares, ajustados pela Equação (5.4), em um gráfico de χ_σ^{-1} contra temperatura. O valor de T_C é obtido pela intersecção da reta com o eixo das abscissas, enquanto o expoente λ é encontrado tomando o inverso do coeficiente angular da reta.

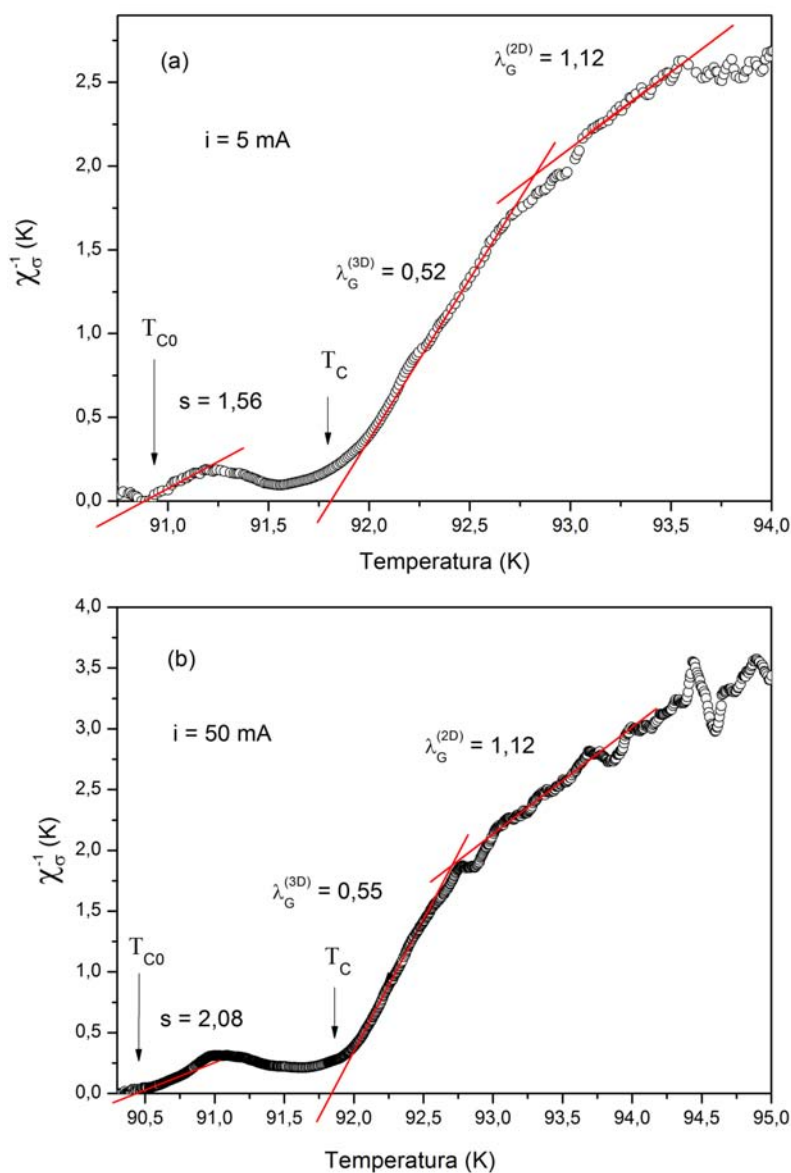
A vantagem deste método é que ele só leva em conta a variação da condutividade, não se fazendo necessário o conhecimento da resistividade real da amostra. Desta maneira, não são inclusos erros provenientes do valor absoluto da resistividade, sendo a principal fonte de erros devida somente à extrapolação da resistividade regular, dos regimes lineares das amostras e ao cálculo da derivada da Equação 5.3.

5.6.2 Flutuações no Plano ab

Na Figura 5.25 é mostrado o gráfico de χ_σ^{-1} contra temperatura, obtidos para a amostra Y123, com correntes de 5 e 50 mA. Para temperaturas acima de T_C foram identificados dois comportamentos lineares, ajustados pela Equação (5.4), fornecendo os expoentes $\lambda_G^{(3D)} = 0,52$ e $\lambda_G^{(3D)} = 0,55$, para 5 mA e 50 mA, respectivamente, além de $\lambda_G^{(2D)} = 1,12$ para ambas as medidas. Estes valores, previstos pela teoria de Aslamazov e Larkin [42], são interpretados como sendo flutuações gaussianas na paracondutividade, associado aos regimes tridimensional (3D) e bidimensional (2D), respectivamente. Pode-se notar que estes regimes permanecem inalterados para as correntes utilizadas. Não foi observado nenhum regime genuinamente crítico, geralmente encontrado para temperaturas ainda mais próximas de T_C , o que está de acordo com o encontrado na literatura [86]. Abaixo de T_C , nas proximidades do estado de resistência nula (T_{C0}), observa-se outra região linear, com expoente $s = 1,56$, para $i = 5$ mA, e $s = 2,08$ para $i = 50$ mA. Este regime, que é sensivelmente alterado com a corrente, é associado à transição

paracoerente-coerente de sistemas granulares a nível mesoscópico [86, 87]. Essa dependência com a corrente evidencia o caráter granular da amostra, o que é sistematicamente encontrado em sistemas policristalinos. Entretanto, estes últimos demonstram expoentes entre os valores 3 e 4 [88, 89, 90, 91, 92], maiores que os observados para a amostra Y123. É de se esperar que a granularidade, para sistemas texturizados, apresente-se de maneira distinta a observada para amostras policristalinas, visto que o processo de texturização promove um melhor acoplamento entre grãos, o que justifica os baixos valores dos expoentes s aqui encontrados.

Figura 5.25: Gráficos de χ_{σ}^{-1} em função da temperatura para a amostra Y123, com correntes de 5 mA (a) e 50 mA (b).

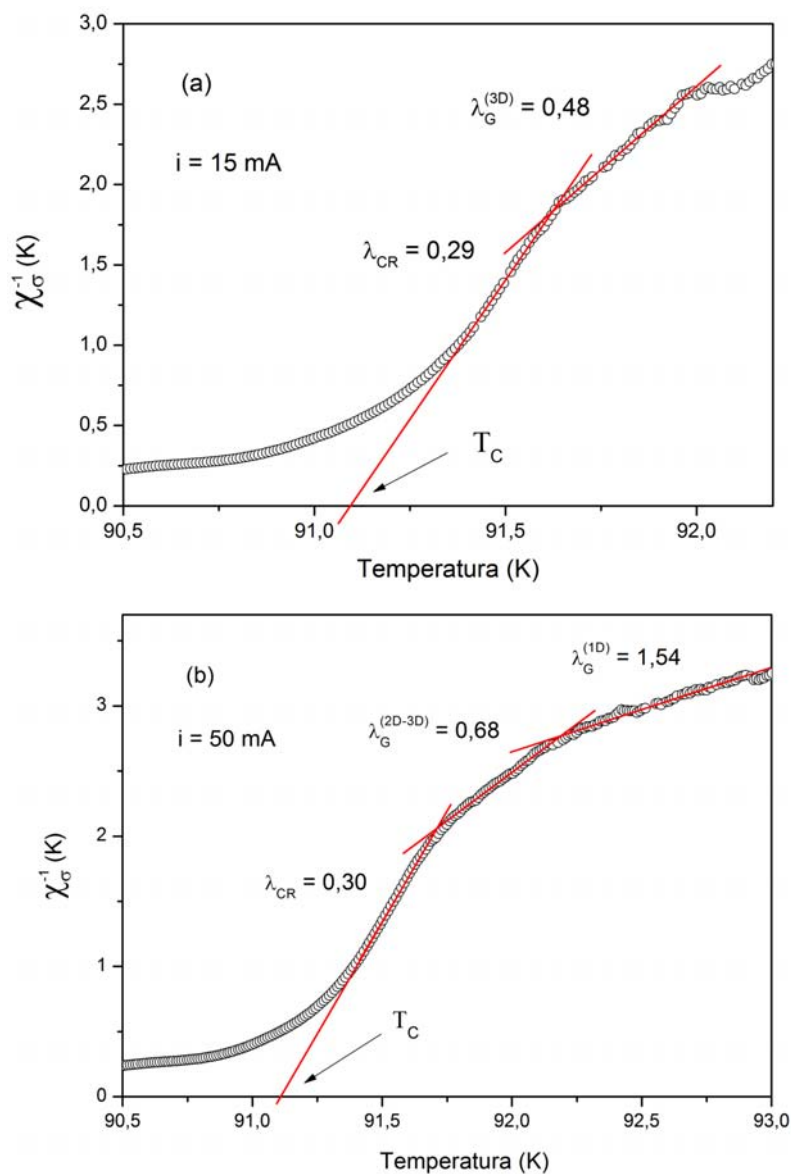


Fonte: o autor.

A Figura 5.26 mostra a variação de χ_σ^{-1} em função da temperatura, obtido para a amostra (Y-Pr)123, com correntes de 15 e 50 mA. Pelos gráficos pode-se identificar regimes de lei de potência, correspondentes a Equação (5.4), que resultam nos expoentes $\lambda_G^{(3D)} = 0,48$, para $i = 15$ mA, e $\lambda_G^{(1D)} = 1,54$ e $\lambda_G^{(2D-3D)} = 0,68$ para $i = 50$ mA. O expoente $\lambda_G^{(3D)} = 0,48$, como já mencionado, está relacionado as flutuações gaussianas tridimensionais, ao passo que $\lambda_G^{(1D)} = 1,54$, se refere ao regime gaussiano unidimensional, valores estes previstos pela teoria de Aslamazov e Larkin [42]. O expoente $\lambda_G^{(2D-3D)} = 0,68$, que também está associado as flutuações gaussianas, se manifesta, por sua vez, num espaço não euclidiano, com dimensão fractal de $\tilde{d} \simeq 2,64$ calculada pela relação (3.9). Sendo assim, este expoente é interpretado como um regime de *crossover* entre as geometrias 2D-3D. Na literatura são encontrados comportamentos semelhantes a estes [89, 93]. Para as regiões mais próximas de T_C foram identificados outros regimes de lei de potência, com expoentes $\lambda_{CR} = 0,29$ e $\lambda_{CR} = 0,30$, para 15 e 50 mA, respectivamente. Tais expoentes são compatíveis ao valor previsto por Lobb [46], associado ao regime genuinamente crítico, o qual se mostra independente da corrente aplicada. Nesta região, as flutuações na condutividade, que até então se manifestavam isoladamente, passam a se correlacionar de modo que a aproximação de campo médio deixa de ser válida. Por essa razão os expoentes gaussianos diferem dos expoentes genuinamente críticos (λ_{CR}), os quais são observados em vários sistemas supercondutores [88, 92, 94, 95]. A ausência do regime relacionado à transição paracoerente-coerente corrobora com os resultados da literatura para $J // ab$ [94, 96].

Encontra-se representado na Figura 5.27 a quantia χ_σ^{-1} como função da temperatura, calculada para a amostra YPr123, com correntes de 10 e 50 mA. No quadro (b) encontram-se destacado a região próxima a T_{C0} . Para temperaturas distantes de T_C foram identificados dois regimes gaussianos, os quais seguem leis de potência com expoentes $\lambda_G^{(3D)} = 0,54$ e $\lambda_G^{(2D-3D)} = 0,78$, obtidos para $i = 10$ mA e $i = 50$ mA, respectivamente. O primeiro destes está relacionado a flutuações gaussianas tridimensionais, ao passo que o segundo é atribuído a um regime de *crossover* entre as geometrias 2D-3D, demonstrando dimensão fractal de $\tilde{d} \simeq 2,44$. Para temperaturas menores foram identificados, nas periferias de T_C , dois comportamentos lineares dados pela Equação (5.4), com expoentes $\lambda_{SC} = 0,26$, para $i = 10$ mA, e $\lambda_{SC} = 0,25$ para $i = 50$ mA. Estes valores podem estar associados ao regime "além de 3D-XY", observado primeiramente

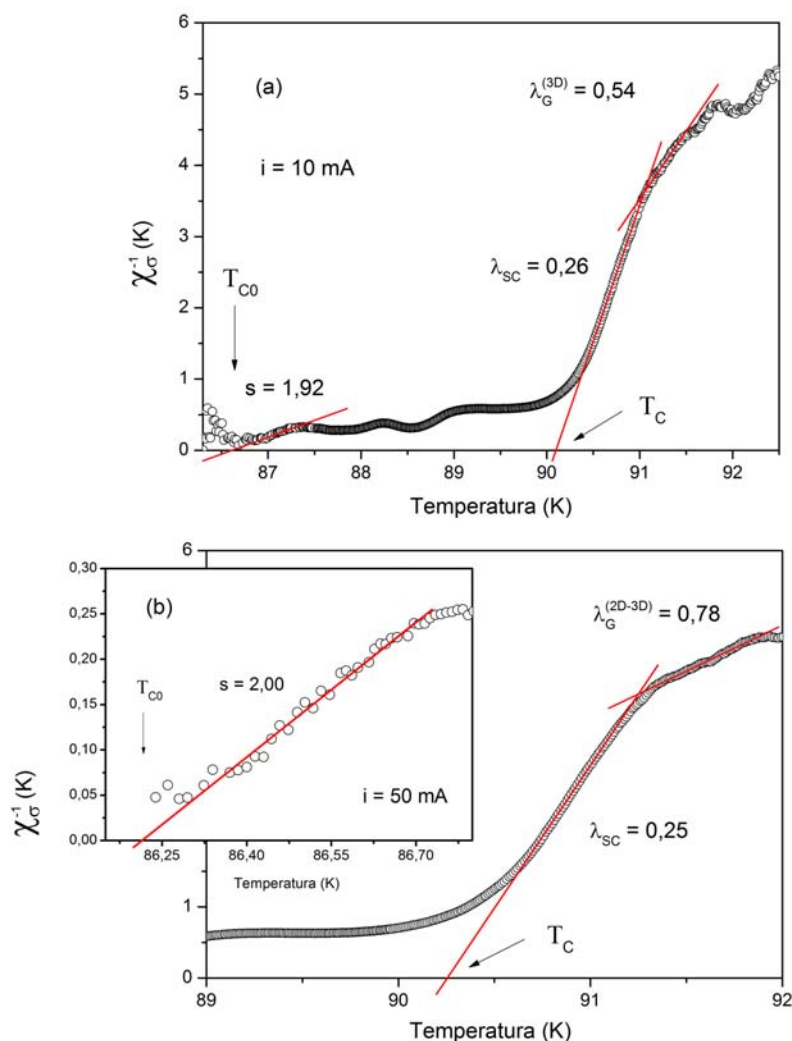
Figura 5.26: Variação de χ_{σ}^{-1} em função da temperatura para a amostra (Y-Pr)123, com correntes de 15 mA (a) e 50 mA (b).



Fonte: o autor.

por Costa et al., os quais interpretaram este como relacionado a uma transição fracamente de primeira ordem [97]. Este regime, não observado nas outras amostras, se demonstrou estável com a corrente e é identificado em vários sistemas supercondutores [81, 87, 88, 91, 92]. Por fim, próximo à região de resistência nula, foram identificados comportamentos que seguem leis de potência, com expoentes $s = 1,92$, para $i = 10$ mA, e $s = 2,17$ para $i = 50$ mA. Como para o caso da amostra Y123, estes expoentes estão relacionados à granularidade do sistema, regime que se demonstra sensível à variação da corrente, evidenciando o caráter granular da amostra.

Figura 5.27: Curvas de χ_{σ}^{-1} em função da temperatura, obtidas para a amostra YPr123, com corrente de 10 mA (a) e 50 mA (b). No quadro (b) encontra-se destacada a região próxima a temperatura de resistência nula T_{C0} .



Fonte: o autor.

Os expoentes identificados para as medidas com $J // ab$ encontram-se relacionados de forma concisa na Tabela 5.7. Nesta também estão discriminados os valores dos erros experimentais referentes a cada expoente, os quais são relacionados ao cálculo numérico de χ_{σ}^{-1} - Equação (5.3) - e também ao ajuste linear. Por meio desta observa-se que, para a amostra Y123, apenas o regime gaussiano tridimensional foi identificado para todas as correntes, o qual se demonstrou estável. Outros regimes gaussianos foram observados apenas para certas correntes, o que se deve, em parte, ao ruído e à falta de precisão das medidas, o que desfavorece a identificação de regimes lineares. Os expoentes relacionados à granularidade foram identificados apenas nas amostras Y123 e YPr123, os quais se demonstraram sensivelmente afetados pela variação

da corrente.

Tabela 5.7: Expoentes gaussianos (λ_G), críticos (λ_{CR}), supercríticos (λ_{SC}) e relacionados à granularidade (s), observados nas amostras Y123, (Y-Pr)123 e YPr123, para as correntes de 5, 10, 15 e 50 mA. Os asteriscos indicam os regimes que não foram observados.

Amostra	Expoente	Corrente			
		5 mA	10 mA	15 mA	50 mA
Y123	Gaussiano (λ_G)	1,21 ± 0,04	-	1,28 ± 0,01	1,12 ± 0,01
		-	0,82 ± 0,01	0,73 ± 0,02	-
		0,52 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,45 ± 0,01
	Granularidade (s)	1,56 ± 0,05	1,59 ± 0,03	1,43 ± 0,02	2,08 ± 0,02
(Y-Pr)123	Gaussiano (λ_G)	*	*	0,48 ± 0,01	1,54 ± 0,02
		-	-	-	0,68 ± 0,01
	Crítico (λ_{CR})	*	0,31 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,01
(YPr)123	Gaussiano (λ_G)	*	0,54 ± 0,01	0,76 ± 0,02	0,78 ± 0,01
	Supercrítico (λ_{SC})	0,24 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,25 ± 0,01
	Granularidade (s)	1,59 ± 0,08	1,92 ± 0,07	2,44 ± 0,06	2,00 ± 0,04

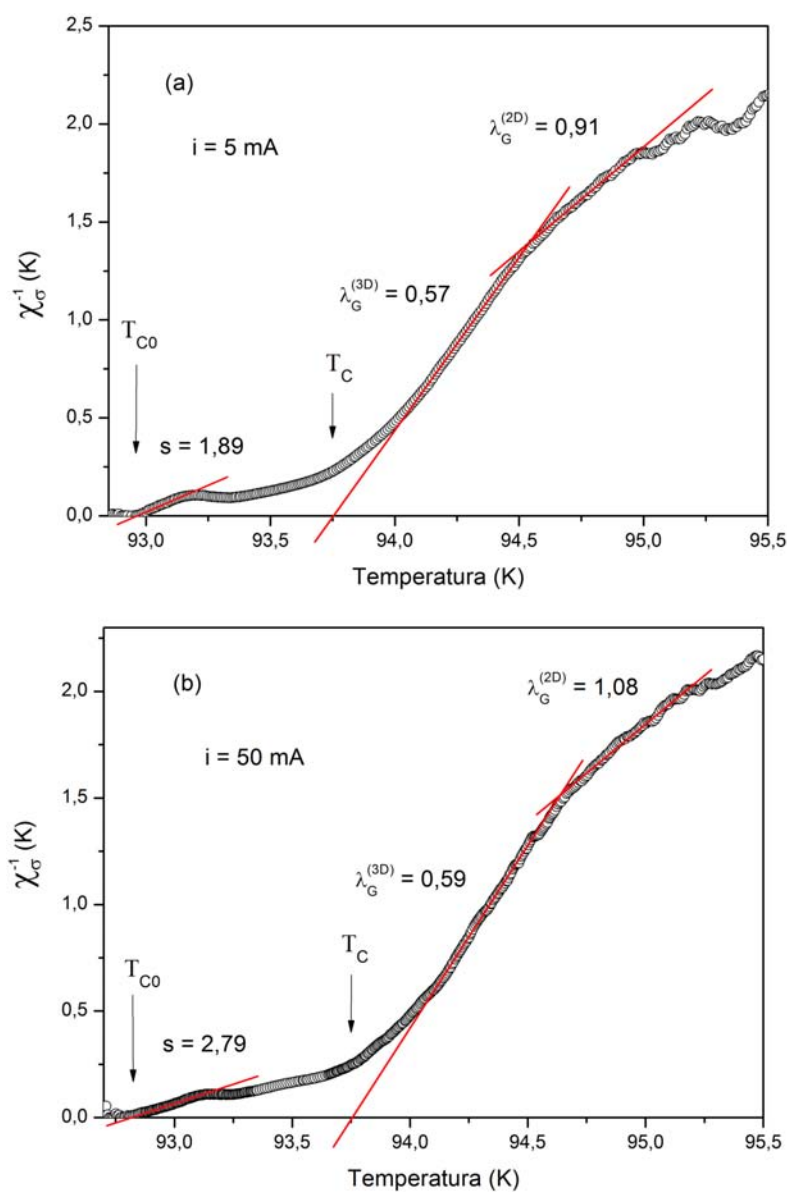
Fonte: o autor.

5.6.3 Flutuações no Plano $a(b)c$

Nas Figuras 5.28 e 5.29 são mostradas as quantidades χ_σ^{-1} em função da temperatura, as quais foram calculadas para as amostras Y123 e (Y-Pr)123, respectivamente, com corrente de 5 (quadros a) e 50 mA (quadros b). Devido ao desvio do comportamento metálico demonstrado pela amostra YPr123, próximo de T_C , não foi possível fazer o estudo das flutuações térmicas, visto que tal comportamento impede a extrapolação convencional da resistividade regular (ρ_R), necessário para o cálculo de χ_σ^{-1} . Para as medidas analisadas foram identificadas apenas flutuações gaussianas e relacionadas à transição paracoerente-coerente, esta última, caracterizada pelo expoente s , foi identificada somente para a amostra Y123. Tal regime demonstrou-se fortemente dependente da corrente aplicada, o que evidencia o caráter granular deste sistema. Tais resultados corroboram com os encontrados na literatura para sistemas texturizados [81, 86, 94]. Pela Figura 5.29 nota-se que a transição resistiva é um processo único, dominado apenas pelas flutuações gaussianas, sem a presença do expoente granular, o que está de acordo com a literatura para $J // a(b)c$ [81, 94]. Ambos os resultados - amostras Y123 e (Y-Pr)123 - demonstram, de uma maneira geral, os expoentes gaussianos bidimensional (2D) e tridimensional (3D), estáveis com a variação da corrente. Além disso, na Figura 5.29, foram identificadas regiões de

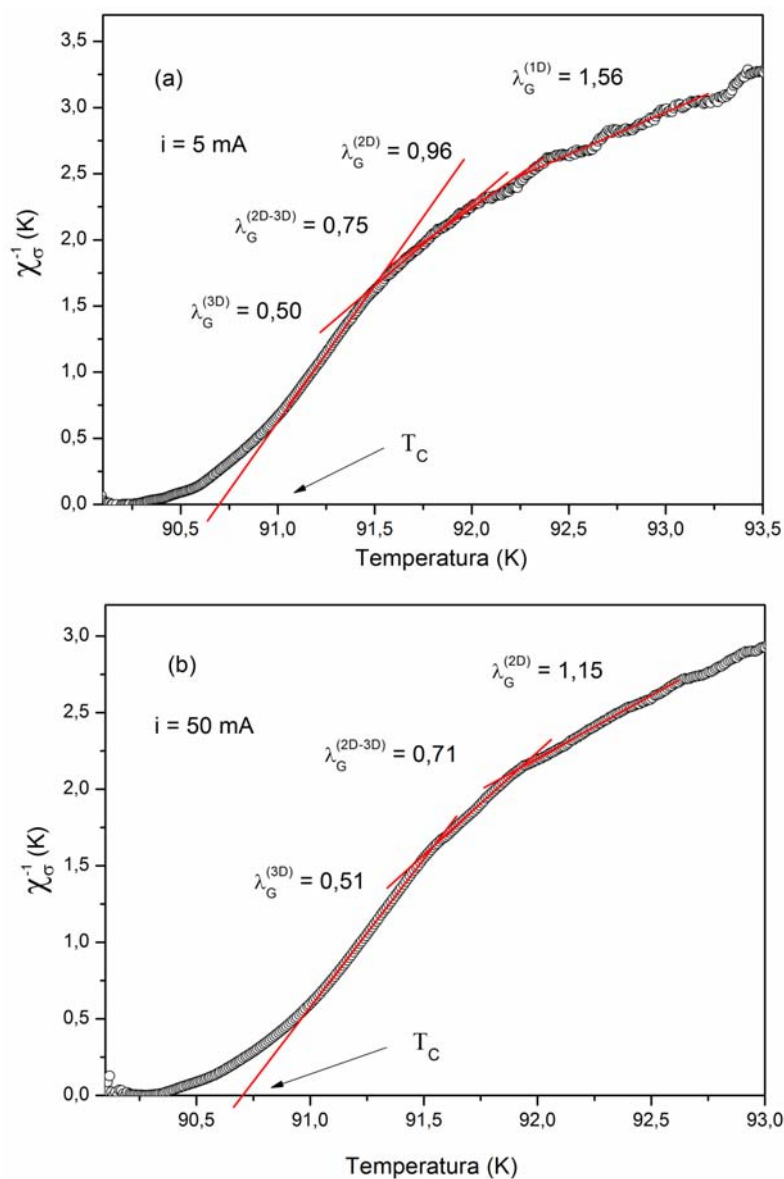
lei de potência com expoentes $\lambda_G^{(1D)} = 1,56$, $\lambda_G^{(2D-3D)} = 0,75$ e $\lambda_G^{(2D-3D)} = 0,71$. O primeiro destes, previsto pela teoria de Aslamazov Larkin [42], está relacionado às flutuações gaussianas tridimensionais na paracondutividade, como discutido anteriormente. Os dois últimos são interpretados como regimes de *crossover* entre as geometrias 2D-3D, com as dimensões fractais $\tilde{d} \simeq 2,5$ e $\tilde{d} \simeq 2,58$, respectivamente.

Figura 5.28: Variação de χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra Y123, com correntes de 5 mA (a) e 50 mA (b).



Fonte: o autor.

Figura 5.29: Variação de χ_{σ}^{-1} em função da temperatura para a amostra (Y-Pr)123, com correntes de 5 mA (a) e 50 mA (b).



Fonte: o autor.

Os resultados referentes a análise das flutuações térmicas na condutividade para $J // a(b)c$ são apresentados na Tabela 5.8, para as diversas correntes estudadas. Nesta, como no caso da Tabela 5.7, os erros experimentais discriminados estão relacionado ao cálculo numérico de χ_{σ}^{-1} e ao ajuste linear.

Tabela 5.8: Expoente gaussianos (λ_G) e relacionados à granularidade (s), observados nas amostras Y123 e (Y-Pr)123, para as correntes de 5, 10, 15 e 50 mA. Os asteriscos indicam os regimes que não foram observados.

Amostra	Expoente	5 mA	10 mA	15 mA	50 mA
Y123	Gaussiano (λ_G)	0,91 ±0,01	1,45 ±0,02	1,35 ±0,02	1,08 ±0,01
		0,57 ±0,01	0,51 ±0,01	0,58 ±0,01	0,59 ±0,01
	Granularidade (s)	1,89 ±0,02	2,22 ±0,02	2,31 ±0,03	2,79 ±0,02
(Y-Pr)123	Gaussiano (λ_G)	1,56 ±0,02	1,49 ±0,02	1,49 ±0,02	-
		0,96 ±0,02	1,10 ±0,02	0,93 ±0,05	1,15 ±0,01
		0,75 ±0,02	-	-	0,71 ±0,01
		0,50 ±0,01	0,52 ±0,01	0,50 ±0,01	0,51 ±0,01

Fonte: o autor.

Os valores de T_C e T_{C0} obtidos pela análise das flutuações térmicas, segundo a Equação (5.4), são mostrados na Tabela 5.9, juntamente as temperaturas T_P e T_{C0}^ρ determinadas pela curva de $d\rho/dT$ para $i = 10$ mA. O valor de T_C^{Mag} , determinadas pelas medidas magnéticas ZFC para 20 Oe, também são indicados na tabela abaixo, para efeito de comparação. Pode-se notar que a mudança de corrente não altera de forma significativa o valor de T_C , ao passo que T_{C0} , de maneira geral, demonstra uma redução sistemática com o aumento da corrente. Isso evidencia o caráter granular das amostras, como observado também nas curvas de $d\rho/dT$ e pelo expoente s , como discutido nos parágrafos anteriores.

Tabela 5.9: Valores de T_C e T_{C0} determinados a partir do estudo das flutuações térmicas, T_P e T_{C0}^ρ obtidas pelas curvas de $d\rho/dT$ para $i = 10$ mA e T_C^{Mag} encontrada pelas medidas de ZFC para um campo de 20 Oe. Todas as temperaturas são dadas em Kelvin.

Amostra - Plano		Flutuações Térmicas				Curvas $d\rho/dT$	Medidas ZFC
		5 mA	10 mA	15 mA	50 mA	10 mA	20 Oe
Y123 - J // ab	T_C	91,62	91,58	91,66	91,81	91,68	92,99
	T_{C0}	90,63	90,47	90,25	90,64	90,71	-
Y123 - J // a(b)c	T_C	93,77	93,94	93,75	93,73	93,51	93,53
	T_{C0}	93,02	92,95	92,84	92,74	92,90	-
YPr123 - J // ab	T_C	89,93	90,16	90,09	89,97	88,67	91,79
	T_{C0}	87,30	86,54	86,09	86,00	86,17	-
(Y-Pr)123 - J // ab	T_C	-	91,05	91,07	91,04	90,50	92,52
(Y-Pr)123 - J // a(b)c	T_C	90,75	90,72	90,73	90,71	90,49	92,78

Fonte: o autor.

Conclusões

No presente trabalho, realizou-se um estudo sistemático dos compostos supercondutores $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x} - [PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$ texturizados, onde se investigou os efeitos causados pela adição de Pr nestes sistemas. As principais conclusões obtidas são apresentadas nos item abaixo.

Difração de Raios X

Pelas medidas de difração de raios X pode-se constatar a formação das fases supercondutoras. Pelo refinamento Rietveld foram identificadas as fases RE123 (ortorrômbica e tetragonal), RE211 e BaCeO₃, resultante da adição de Ce. Observou-se um aumento nos valores dos parâmetros de rede cristalinos, o que evidencia a substituição do íon de Pr no lugar do Y na cela unitária.

Microscopias Ótica, Eletrônica e EDS

Pelas imagens ótica e eletrônica pode-se identificar uma textura superficial, observada nos planos ab de todas as amostras. Para o plano $a(b)c$, verificou-se a presença de microtrincas, características de sistemas texturizados. As micro análises por energia dispersiva revelaram a presença das fases RE123, RE211, BaCeO₃, aglomerados de BaCuO₂ e também a presença de uma fase desconhecida, constituída principalmente por Ba, Cu, Ce e Pr, provavelmente amorfa, da qual não se pode inferir nada a respeito.

Análise Térmica Diferencial

Os resultados revelaram temperaturas peritéticas (T_P) diferentes para os sistemas YPr123

e (Y-Pr)123, o que indica que o método de processamento das amostras influenciou nas propriedades térmicas. Além disso, a adição de Pr causou uma elevação na temperatura de fusão, sendo que $T_P \sim 1010$ °C para o composto puro (Y123).

Propriedades Mecânicas

As análises dos ensaios de indentação instrumentada revelaram, para a amostra Y123, valores de dureza iguais para os planos ab e $a(b)c$. Para a amostra YPr123, a adição de Pr resultou num sensível aumento referente ao plano $a(b)c$, ao passo que o plano ab demonstrou uma significativa redução no valor da dureza. Pelas medidas de módulo de elasticidade pode-se observar a anisotropia dos sistemas. Além disso, verifica-se que a adição de Pr não altera o valor de E para os planos ab , observando-se uma mudança apenas na orientação $a(b)c$ da YPr123, que demonstrou valores maiores em relação a amostra Y123.

Propriedades Elétricas

As medidas de transporte eletrônicos evidenciaram a anisotropia dos sistemas, demonstrando valores de resistividade elétrica maiores para os planos $a(b)c$ que para os ab . Pelas curvas de $d\rho/dT \times T$ pode-se verificar que a temperatura de transição crítica não se altera com a mudança de corrente. No entanto, os valores de T_{C0} se mostraram significativamente modificados, sendo reduzidos para valores menores de temperatura com o aumento da corrente, o que se mostrou mais expressivo nas medidas de $J // ab$. A adição de Pr e da fase Pr123 provocou uma redução nos valores de T_C .

Propriedades Magnéticas

Pelas medidas de ZFC-FC foram identificadas temperaturas de transição magnéticas (T_C^{Mag}) com valores diferentes de T_P , os quais foram encontrados pelas curvas de $d\rho/dT \times T$. A partir dos ciclos de histerese, fazendo uso do modelo de Bean, foram calculados os valores de J_C , os quais indicam que a adição de Pr, na amostra YPr123, causou melhoras significativas em J_C comparados a amostra Y123. Para o composto (Y-Pr)123, em comparação ao Y123, observou-se valores inferiores de densidade de corrente crítica para campos elevados,

tornando-se esses praticamente iguais para $H \sim 4,5$ T.

Estudo de Fenômenos Críticos

- Para a amostra Y123, foram identificados apenas regimes gaussianos (λ_G) e relacionados a transição paracoerente-coerente (s). Sendo o primeiro destes estáveis com a mudança de corrente, enquanto o expoente s foi sensivelmente alterado;
- Para a amostra YP123 não foi possível analisar as flutuações críticas para $J // a(b)c$, devido ao desvio do comportamento metálico apresentado por esta próximo de T_C . Para $J // ab$, nas regiões acima de T_C , foram identificados expoentes relacionados as flutuações gaussianas. Para $T \sim T_C$, observou-se expoentes que podem estar relacionados ao regime "além de 3D-XY", os quais são relacionados a uma transição fracamente de primeira ordem. Tais regimes, gaussiano e supercrítico, demonstraram-se independentes da corrente aplicada. Próximo da região de resistência nula foi observado a presença de regimes relacionados a granularidade, fortemente alterados com a mudança da corrente.
- Para a amostra (Y-Pr)123, com $J // ab$, observou-se a presença tanto de regimes gaussianos ($T > T_C$) como também genuinamente críticos ($T \sim T_C$), os quais mostraram-se independentes da corrente aplicada. Na configuração $J // a(b)c$ verificou-se que a transição supercondutora é um processo único, dominado apenas por flutuações gaussianas, as quais demonstraram-se estáveis para os valores de corrente utilizados.

Síntese das Conclusões

De modo geral, foi observado que ambas as formas de adição de Pr ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ não provocaram alterações na estrutura cristalina, sendo observadas somente pequenas distorções nos eixos cristalinos. Nas propriedades elétricas e magnéticas, foi observado que a adição de Pr provocou redução nos valores de T_C para ambas as amostras estudadas. Foram observados diferentes valores para a temperatura de transição supercondutora nas amostras YPr123 e (Y-Pr)123, e também diferentes valores para as temperaturas peritéticas, o que indica que o método de processamento das amostras influencia nas propriedades físicas, visto que estas amostras tem, a princípio, mesma estequiometria. Outra evidência a favor deste argumento é encontrada nos valores de densidade de corrente crítica, os quais demonstraram uma significativa melhora para o caso da amostra YPr123 em relação a pura, com a amostras (Y-Pr)123 apresentando os menores valores. Por fim, foi observado que a adição de Pr provocou alterações nas propriedades mecânicas do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, principalmente nos valores de módulo de elasticidade.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Baseado nos principais resultados obtidos no presente trabalho, ficam as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1. Estudos mais aprofundados das propriedades magnéticas dos sistemas $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $[YBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_{1-x}-[PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}]_x$;
2. Investigação mais ampla das propriedades mecânicas para as amostras estudadas, tais como estudos relacionados a tenacidade a fratura;
3. Estudos de Magnetoresistência a fim de avaliar como a transição resistiva é afetada pela presença de campo magnético.

Referências Bibliográficas

- [1] SAXENA, A. K. **High-Temperature Superconductors**. 1ª ed. Rewa, India: Springer Berlin Heidelberg, 2009. 238 p.
- [2] PARINOV, I. A. **Microstructure and Properties of High-Temperature Superconductors**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. 604 p.
- [3] KHARE, N. **Handbook of high-Temperature Superconductor Electronics**. 1ª ed. New Delhi, Índia: CRC Press, 2003. 456 p.
- [4] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high T_C Superconductivity in the BA-LA-CU-O system. **Zeitschrift für Physik B**, Berlin, v.64, n. 2, p. 189-193, 1986.
- [5] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C.J. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-BA-CU-O compound system at ambient pressure. **Physcal Review Letters**, Woburnbury, v. 58, n. 9, p. 908-910, Mar. 1987.
- [6] ROSE-INNES, A. C.; RHODERICK, E. H. **Introduction to Superconductivity**. 2ª ed. Oxford, New York : Pergamon Press, 1978. 237 p.
- [7] PUREUR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores - Parte I: Supercondutividade**. Edição única. Porto Alegre, Instituto de física - UFRGS, 2004. 193 p.
- [8] CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High- T_C Materials**. 2ª ed. Singapura: World scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1992. 264 p.
- [9] MAROUCHKINE, A. **Room-Temperature Superconductivity**. 1ª ed. Inglaterra: Cambridge International Science Publishing, 2004. 310 p.

- [10] VIERA, E. V.; LINS, F. F. **Concentração de Minérios de Teras-Raras: uma revisão**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1997. 51 p.
- [11] SCHULLER, I. K.; HINKS, D. G.; BENO, M. A.; CAPONE II, D. W.; SODERHOLM, L.; LOCQUET, J.-P.; BRUYNSERAEDE, Y.; SEGRE, C. U.; ZHANG, K. Structural phase transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: the role of dimensionality for high temperature superconductivity. **Solid State Communications**, Vol.63(5), n 5, p. 385-388, August 1987.
- [12] JORGENSEN, J. D.; VEAL, B. W.; PAULIKAS, A. P.; NOWICKI, L. J.; CRABTRESS, G. W.; CLAUS, H.; KWOK, W. K. Structural properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physical Review B**, Vol. 41, n. 4, p. 1863-1877, FEBRUARY 1990.
- [13] BÜCHNER, B.; CALLIEß, U. JOSTARNDT, H. D. SCHLABITZ, W. and WOHLLEBEN, D. Correlation of Spectroscopic and Superconducting Properties of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with the Rare Earth Ionic Radius. **Solid State Communications**, Grã-Bretanha, vol. 73, n. 5, p. 357-361, 1990.
- [14] KISTENMACHE, T. J. Effecte of the Rare-Earth Ion R on Structure and Superconductivity in High- T_C $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Ceramics. **Solid State Communications**, Vol. 65, No. 9, p. 981-985, March 1988.
- [15] YANG, K. N.; LEE, B. W.; MAPLE, M. B.; LADERMAN, S. S. Compounds in mixed phase $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ systems. **Applied Physics A**, Volume 46, n. 3, p. 229-232, July 1988.
- [16] SCHNEEMEYER, L. F.; WASZCZAK J. V.; ZAHORAK, S. M.; VAN DOVER, R. B.; SIEGRIST, T. Superconductivity in rare earth cuprate perovskites. **Materials Research Bulletin**, Volume 22, n. 11, p. 1467-1473, November 1987.
- [17] HOR, P. H.; MENG, R. L.; WANG, Y. Q.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; BECHTOLD, J.; FORSTER, K.; CHU, C. W. Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ with $A = \text{Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er}$ and Lu. **Phys. Rev. Lett.**, vol. 58, n. 18, p. 1891-1894. May. 1987.

- [18] SKAKLE, J. M. S. Crystal chemical substitutions and doping of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and related superconductors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Volume 23, n. 1, p. 1-40, June 1998.
- [19] SADOWSKIA, W.; GAZDAA, M.; KUSZA, B.; KLIMCZUKA, T.; LUSZCZEKA, M.; OLCHOWIK, J. Growth and characterization of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. **Physica C: Superconductivity**, Volumes 235-240, Part 1, Pages 363-364, December 1994.
- [20] JOSTARNDT, H.-D.; WALTER, U.; HARNISCHMACHER, J.; KALENBORN, J.; SEVERING, A.; HOLLAND-MORITZ, E. Origin of T_C suppression and magnetic ordering in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physical Review B**, vol. 46, n. 22, p. 14872-14882, Dec. 1992.
- [21] NEUMEIER, J. J.; MAPLE, M.B. Superconducting critical temperature and electrical resistivity of the system $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ ($0 \leq x \leq 1$). **Physica C: Superconductivity**, Volume 191, n. 1-2, p. 158-166, February 1992.
- [22] TALLON, J. L.; FLOWER, N.E. Stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is overdoped. **Physica C: Superconductivity**, Volume 204, n. 3-4, p. 237-246, January 1993.
- [23] MAEDA, A.; NODA, T.; MATSUMOTO, H.; WADA, T.; IZUMI, M.; YABE, T.; UCHINOKURA, K.; TANAKA, S. Study on the preparation of 90-K superconductor $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. **Journal of Applied Physics**, Volume 64, n. 8, p. 4095-4102, October 1988.
- [24] RADOUSKY, H. B. A review of the superconducting and normal state properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. **Journal of Materials Research**, Vol. 7, n. 07, p. 1917-1955, Jul. 1992.
- [25] LÓPEZ-MORALES, M. E.; RÍOS-JARA, D.; TAGÜÑA, J.; ESCUDERO, R.; LA PLACA, S.; BEZINGE, A.; LEE, V. Y.; ENGLER, E. M.; GRANT, P. M. Role of oxygen in $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$: Effect on structural and physical properties. **Physical Review B**, vol. 41, n. 10, p. 6655-6667, Apr. 1990.
- [26] NEUMEIER, J. J.; MAPLE, M. B.; TORIKACHVILI, M. S. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds; Evidence

- for 4f electron hybridization. **Physica C: Superconductivity**, Vol. 156, n. 4, p. 574-578, November 1988.
- [27] FEHRENBACHER, R.; RICE, T. M. Unusual electronic structure of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. **Physical Review Letters**, Vol. 70, n. 22, p. 3471-3474, May. 1993.
- [28] FINK, J.; NÜCKER, N.; ROMBERG, H.; ALEXANDER, M.; MAPLE, M. B.; NEUMEIER, J. J.; ALLEN, J. W. Evidence against hole filling by Pr in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. **Physical Review B**, Volume 42, n. 7, p. 4823-4826, Sep. 1990.
- [29] NEUMEIER, J. J.; BJ RNHOLM, T.; MAPLE, M. B.; RHYNE, J. J.; GOTAAS, J. A. Neutron diffraction study of Pr valence and oxygen ordering in the $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system. **Physica C**, Volume 166, n. 1-2, p. 191-196, March 1990.
- [30] NEUMEIER, J. J.; BJ RNHOLM, T.; MAPLE, M. B.; SCHULLER, I. K. Hole filling and pair breaking by Pr ions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.950.02}$. **Physical Review Letters**, VOLUME 63, NUMBER 22, p. 2516-2519, NOVEMBER 1989.
- [31] DALICHAOUCH, Y.; TORIKACHVILI, M. S.; EARLY, E. A.; LEE, B. W.; SEAMAN, C. L.; YANG, K. N.; ZHOU, H.; MAPLE, M. B. SUPERCONDUCTING AND NORMAL STATE PROPERTIES OF $\text{Y}_{1-x}\text{M}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (M = Pr, Na). **Solid State Communications**, Vol. 65, No. 9, p. 1001-1006, March 1988.
- [32] GONÇALVES, A. P.; SANTOS, I. C.; LOPES, E. B.; HENRIQUES, R. T.; ALMEIDA, M.; FIGUEIREDO, M. O. Transport properties of the oxides $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$): Effects of band filling and lattice distortion on superconductivity. **Physical Review B**, Vol. 37, NUMBER 13, p. 7476-7481, May. 1988.
- [33] YOSHIDA, K.; TAKUYA, H.; EISAKU, E. Transport behaviour due to structural control of cuprate composites $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Superconductor Science and Technology**, Volume 16, n. 6, p. 720-725, 2003.
- [34] HARADA, Takuya.; YOSHIDA, K. The effect of rare-earth substitution at the Ba site on the flux pinning properties of $\text{YBa}_{2-x}\text{R}_2\text{xCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (for R = La, Pr, and Nd). **Physica C: Superconductivity**, Volume 391, n. 1, p. 1-7, August 2003.

- [35] BLACKSTEAD, H. A.; DOW, J. D. Role of Ba-site Pr in quenching superconductivity of $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_x$ and related. **Physical Review B**, Volume 51, n. 17, p. 11830-11837, May. 1995.
- [36] BLACKSTEAD, H. A.; DOW, J. D. Implications of superconductivity of $PrBa_2Cu_3O_7$. **Solid State Communications**, Volume 115, n. 3, p. 137-140, June 2000.
- [37] SINGHAL, R. K. A comparative study of Pr substitution at Y and Ba sites in $YBa_2Cu_3O_7$. **Materials Letters**, Volume 65, n. 5, p. 825-827, March 2011.
- [38] YOSHIDA, K. Percolation process on the superconducting paths in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, Vol. 60, n. 13, p. 9325-9328, October 1999-I.
- [39] YOSHIDA, K. Ionic size effect due to a nonclassical percolation process on the superconductor-insulator transition in $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = rare earth). **Physical Review B**, Volume 76, n. 2, p. 1-7, July 2007.
- [40] MUROI, M.; STREET, R. Percolative superconducting transition in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$. **Physica C: Superconductivity**, Volume 216, n. 3-4, p. 345-364, November 1993.
- [41] TINKHAM, M. **Introduction to Superconductivity**. 2^a ed. EUA: McGraw-Hill, 1995, 454 p.
- [42] 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.
- [43] RODRIGUES, P. Jr. **Irreversibilidades magnéticas e flutuações na condutividade elétrica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 1994, 110 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- [44] HOHENBERG, P.; HALPERIN, B. Theory of dynamic critical phenomena. **Reviews of Modern Physics**, v. 49, n. 3, p. 435-479, 1977.
- [45] MA, S. K. **Modern Theory of Critical Phenomena**. 1^a ed. New York: Benjamin-Cummings Publishing Co., 1976.

- [46] LOBB, C. J. Critical fluctuations in high- T_C superconductors. **Physical Review B**, v. 36, n. 7, p. 3930-3932, Sep. 1987.
- [47] CHAR, K.; KAPITULNIK, A. Fluctuation conductivity inhomogeneous superconductors. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 72, n. 2, p. 253-259, Aug. 1988.
- [48] PEYRAL, P.; LEBEAU, C.; ROSENBLATT, J.; RABOUTOU, A.; RERRIN, C.; PEÑA, O.; SERGENT, M. Scaling in superconducting ceramics. **Journal of the Less Common Metals**, Volume 151, p. 49-54, May. 1989.
- [49] COSTA, R. M.; RIEGEL, I. C.; JURELO, A. R.; PIMENTEL, J. L. Coherence transition in polycrystalline $Y_{0.95}Tb_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Volume 320, Issue 14, p. e493-e495, July 2008.
- [50] FOSSHEIM, K.; SUDBØ, A. **Superconductivity Physics and Applications**. 1ª ed. Grã-Bretanha: John Wiley & Sons Ltd, 2004. 427 p.
- [51] ZHOU, S. **Electrodynamics of Solids and Microwave Superconductivity**. 1ª ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1999. 626 p.
- [52] RODRIGUES, P. Jr.; PUIG, T.; CARRILLO, A. E.; PALAU, A.; OBRADOR, X. Melt growth and microstructure development of high critical current $REBa_2Cu_3O_7$ superconductors with a natural mixture of rare earths. **Superconductor Science and Technology**, Volume 15, Number 1, p. 60-66, January 2002.
- [53] XIAO, Y. G.; YIN, B.; LI, J. W.; ZHAO, Z. X.; FU, X. K.; REN, H. T.; XIAO, L. Scaling approaches to magnetization measurements of melt-textured $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Journal of Applied Physics**, Volume 81, n. 5, p. 2308-2314, March 1997.
- [54] NAITO, T.; SATO, K.; YAMAGUCHI, D.; FUJISHIRO, H. Vortex pinning properties of $(Y_{1-x}La_x)-Ba-Cu-O$ and $(Y_{1-x}Pr_x)-Ba-Cu-O$ superconducting bulks. **Physica C: Superconductivity**, Volume 469, n. 15-20, p. 1218-1220, October 2009.
- [55] SHEAHEN, T. P. **Introduction to High- Temperature Superconductivity**. 1ª ed. EUA: Springer US, 1994. 580 p.

- [56] CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7ª ed. Danvers: John Wiley and Sons, 2007.
- [57] FISCHER-CRIPPS, A. C. **Nanoindentation**. 1ª ed. New York: Springer-Verlag, 2004. 197 p.
- [58] PINHEIRO, L. B. L. G.; JURELO, A. R.; SERBENA, F. C.; RODRIGUES, P. Jr.; FOERSTER, C. E.; CHINELATTO, A. L. Mechanical characterization of melt-textured $Y_{0.95}Er_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor prepared in air. **Physica C: Superconductivity**, Volume 470, n. 11-12, p. 465-469, June 2010.
- [59] SERBENA, F. C.; FOERSTER, C. E.; JURELO, A. R.; MIKOWSKI, A.; RODRIGUES, P. Jr.; CARUBELLI, C. R.; LEPIENSKI, C. M. Depth-Sensing Indentation on $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Single Crystals Obtained from Xenotime Mineral. **Brazilian Journal of Physics**, Volume 42, n. 5-6, p. 330-339, Dec. 2012.
- [60] FOERSTER, C. E.; SERBENA, F. C.; JURELO, A. R.; FERREIRA, T. R.; RODRIGUES, P. Jr.; CHINELATTO, A. L. Mechanical Properties of $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor with RE Obtained from Xenotime Mineral. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Vol. 21, n. 2, p. 68-70, Apr. 2011.
- [61] AZAMBUJA, P. de; RODRIGUES, P. Jr.; JURELO, A. R.; SERBENA, F. C.; FOERSTER, C. E.; MENEGOTO, R. C.; BISCAIA, G. S.; LEPIENSKI, C. M.; CHINELATTO, A. L. Effects of Ag Addition on Some Physical Properties of Granular $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 39, no.4, São Paulo, p. 638-644, Dec. 2009.
- [62] GOYAL, A.; OLIVER, W. C.; FUNKENBUSH, P. D.; KROEGER, D. M.; BURNS, S. J. Mechanical properties of highly aligned $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ effect of Y_2BaCuO_x particles. **Physica C: Superconductivity**, Volume 183, n. 4-6, p. 221-233, November 1991.
- [63] POOLE, C. P. Jr.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J.; PROZOROV, R. **Superconductivity**. 2ª ed. Holanda: Elsevier, 2007. 646 p.

- [64] LUCAS, B. N.; OLIVER, W. C.; WILLIAMS, R. K.; BRYNESTAD, J.; O'HERN, M. E. The hardness and Young's modulus of bulk $\text{YBa}_2\text{Cu}_{1-x}\text{O}_{7-x}$ (1:2:3) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (1:2:4) as determined by ultra low load indentation. **Journal of Materials Research**, Volume 6, n. 12, p. 2519-2522, Dec. 1991.
- [65] OLIVER, W. C; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, Volume 7, n. 6, p. 1564-1583, Jun. 1992.
- [66] DESGARDIN, G.; MONOT, I.; RAVEAU, B. Texturing of high- T_C superconductors. **Superconductor Science and Technology**, Volume 12, Number 7, p. 115-133, February 1999.
- [67] BABU, N. H.; JACKSON, K. P. DENNIS, A. R.; SHI, Y. H.; MANCINI, C.; DURRELL, J. H.; CARDWELL, D. A. Growth of large sized $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ single crystals using the top seeded melt growth process. **Superconductor Science and Technology**, vol. 25, n. 7, p. 1-8, June 2012.
- [68] WU, X.; XU, K.; QIU, J.; PAN, P.; ZHOU, K. Effects of Y_2BaCuO_5 content and the initial temperature of slow-cooling on the growth of YBCO bulk. **Physica C**, vol. 468, Issue 6, p. 435-441, Mar. 2008.
- [69] CAI, C.; MORI, H.; FUJIMOTO, H.; LIU, H.; DOU, S. Crystal growth patterns in MgO seeded $\text{Y}_{1.8}\text{Ba}_{2.4}\text{Cu}_{3.44}\text{O}_y/\text{Ag}$. melt-textured process. **Physica C**, v. 357-360, Part 1, p. 734-738, Sep. 2001.
- [70] GRANADOS, X.; PIÑOL, S.; MARTÍNEZ, B.; GALANTE, F.; SANDIUMENGE, F.; FONTCUBERTA, J.; OBRADORS, X. Directional solidification of YBCO rods for current lead applications. **Cryogenics**, Volume 34, Supplement 1, p. 833-835, 1994.
- [71] KIM, S.; LEE, K.; KIM, H. Characterization and superconducting properties of (Sm/Y)-Ba-Cu-O composite oxides by top-seeded melt growth in air. **Journal of Crystal Growth**, v. 204, n. 1-2, p. 78-84, 1999.

- [72] KRABBES, G.; BIEGER, W.; WIESNER, U.; FISCHER, K.; SCHÄTZLE, P. Univariant reactions in the YBCO system and the influence of oxygen on solidification and microstructure. **Journal of Electronic Materials**, Volume 23, Issue 11, p. 1135-1142, November 1994.
- [73] TANG, C. Y.; YAO, X.; HU, J.; RAO, Q. L.; LI, Y. R.; TAO, B. W. YBCO melt-textured growth seeded by superheating YBCO/MgO thin film. **Superconductor Science and Technology**, Volume 18, Number 6, p. L31-L34, April 2005.
- [74] ASELAGÉ, T.; KEEFER, K. Liquidus relations in Y-Ba-Cu oxides. **Journal of Materials Research**, Volume 3, Issue 06, p. 1279-1291, Dec. 1988.
- [75] MURAKAMI, M. **Melt Processed High-Temperature Superconductors**. 1^a ed. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1992. 361 p.
- [76] KRAUNS, C.; SUMIDA, M.; TAGAMI, M.; YAMADA, Y.; SHIOHARA, Y. Solubility of RE elements into Ba-Cu-O melts and the enthalpy of dissolution. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, Volume 96, Issue 2, p. 207-212, 1994.
- [77] YOUNGHA, K.; KWANGSOO, N.; HAN, Y. H.; KIN, C.-J.; JUN, B. -H.; LEE, S. Y.; YOUN, J. S.; SUNG, T. H. Interaction mediated by size differences between Y₂BaCuO₅ and CeO₂ particles in melt-textured YBCO superconductors. **Cryogenics**, Volume 51, Issue 6, p. 247-252, June 2011.
- [78] LEITE, W. C. **Qualidade do Refinamento do Método de Rietveld em Amostras de Solo**. 2012, 112 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- [79] AZAMBUJA, P. **Processamento e caracterização de Compósitos Supercondutores YBa₂Cu₃O_{7-δ}/Ag**. 2008, 86 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
- [80] FOERSTER, C. E.; LIMA, E.; RODRIGUES P. Jr.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; CANTÃO, M. P.; JURELO, A. R.; OBRADORS, X. Mechanical properties of Ag-

- doped top-seeded melt-grown YBCO pellets. **Brazilian Journal of Physics**, Vol. 38, n. 3A, p.341-345, September 2008.
- [81] DIAS, F. T.; VIEIRA, V. N.; PUREUR, P.; RODRIGUES, P. Jr.; OBRADOR, X.; WOLFF-FABRIS, F. Fluctuation conductivity in melt-textured YBaCuO samples under low magnetic fields. **Journal of Physics: Conference Series**, Volume 200, Issue 1, p. 1-4. 2010.
- [82] DIAS, F. T. **Expansão Térmica, Magnetização e Flutuações**. 1998, 128 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre, 1998.
- [83] REN, H. T.; TAYLOR, K. N. R.; CHEN, Y. J.; XIA, J. A.; QING, H. Enhanced critical current density in melt-textured $(Y_{1-x}Pr_x)Ba_2Cu_3O_y$. **Physica C: Superconductivity**, Volume 216, Issues 3-4, p. 447-452, November 1993.
- [84] NAITO, T.; SATO, K.; YAMAGUCHI, D.; FUJISHIRO, H. Vortex pinning properties of $(Y_{1-x}La_x)$ -Ba-Cu-O and $(Y_{1-x}Pr_x)$ -Ba-Cu-O superconducting bulks. **Physica C: Superconductivity**, Volume 469, Issues 15-20, p. 1218-1220, October 2009.
- [85] PUREUR, P.; COSTA, R. M.; RODRIGUES, P. Jr.; SCHAF, J.; KUNZLER, J. V. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, Vol. 47, n. 17, p.11420-11425, May. 1993.
- [86] RODRIGUES, P. Jr.; JURELO, A. R.; AZAMBUJA, P. de; DIAS, F. T.; COSTA, R. M. Fluctuation Conductivity in Melt-Textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Modern Physics Letters B**, Volume 22, Issue 18, p. 1717-1725, July 2008.
- [87] FERREIRA, T. R.; PINHEIRO, L. B. L. G.; RODRIGUES, P. Jr.; SERBENA, F. C.; JURELO, A. R. Fluctuation-induced conductivity of $(Y-Ce)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **Physica Status Solidi (b)**, Volume 248, Issue 7, p. 1696-1701, July 2011.
- [88] JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; ANDRADE, A. V. C. de; RODRIGUES, P. Jr.; CRUZ, G. K. da; LOPES, C. S.; SANTOS, W. T. B. dos. Analysis of fluctuation conductivity of polycrystalline $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 39, no. 4, p. 667-672, December 2009.

- [89] LOPES, C. S.; PINHEIRO, L. B. L. G.; SANTOS, M. dos.; JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; RODRIGUES, P. Jr. Analysis of Fluctuation Conductivity of Granular $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor. **Modern Physics Letters B**, Volume 24, Issue 24, p. 2465-2475, September 2010.
- [90] SOUSA, W. T. B. de.; PINHEIRO, L. B. L. G.; JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; RODRIGUES, P. Jr.; CRUZ, G. K. C.; DIAS, F. T. Critical and Gaussian Conductivity Fluctuations in Granular $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Volume 23, Issue 7, p. 1307-1312, October 2010.
- [91] OPATA, Y. A.; PINHEIRO, L. B. L. G.; JURELO, A. R.; RODRIGUES, P. Jr. Fluctuation Conductivity in Granular $Tm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor. **Modern Physics Letters B**, Volume 25, Issue 14, p. 1203-1210, June 2011.
- [92] JURELO, A. R.; ARAÚJO, C. L.; SIQUEIRA, E. C.; CANTÃO, M. P. Fluctuation Conductivity of Polycrystalline $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductors. **Brazilian Journal of Physics**, vol. 35, no. 3A, p. 587-591, September 2005.
- [93] AZAMBUJA, P.; RODRIGUES, P. Jr.; JURELO, A. R.; COSTA, R. M. Conductivity fluctuations of polycrystalline Ag-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **Brazilian Journal of Physics** Vol. 40, n. 2, p. 195-200, June 2010.
- [94] DIAS, F. T.; VIEIRA, V. N.; PUREUR, P.; RODRIGUES, P. Jr.; OBRADOR, X. Fluctuation conductivity along the c-axis and parallel to the ab-planes in melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples doped with Y211 phase. **Physica B: Condensed Matter**, Volume 404, Issue 19, p. 3106-3108, Oct. 2009.
- [95] JURELO, A. R.; RODRIGUES, P. Jr.; CARRILLO, A. E.; PUIG, T.; OBRADOR, X.; BARBOSA, J. Fluctuation conductivity in melt-textured $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Physica C: Superconductivity**, Volume 399, Issues 1-2, p. 87-92, November 2003.
- [96] PINHEIRO, L. B. L. G.; COSTA, R. M.; RODRIGUES, P. Jr.; CRUZ, G. K.; JURELO, A. R. Fluctuation-induced conductivity of melt-textured $Y_{0.95}Er_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ supercon-

ductor prepared in air. **Physica Status Solidi A-applications And Materials Science**, Vol. 208, Issue 4, p. 882-887, April 2011.

- [97] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMAO, M.; SENOUSSE, S.; BEHNIA, K. Scaling beyond 3D XY in the fluctuation conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Solid State Communications**, Volume 113, Issue 1, p. 23-27, November 1999.