

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPOSTOS SUPERCONDUTORES

$\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$)
PREPARADOS A PARTIR DE PRECURSORES SOL-GEL

PAULO ATSUSHI SUZUKI

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim (IFUSP) *Renato de Figueiredo Jardim*
Prof.^a Dr.^a Márcia Carvalho de Abreu Fantini (IFUSP)
Prof. Dr. Frank Patrick Missell (IFUSP)
Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos (UNESP/Araraquara)
Prof. Dr. Martin S. Torikachvili (San Diego State University/E.U.A.)

02/04/02
São Paulo

SBI-IFUSP



305M810T3186



Sylvio Carvalho
Prof. Sylvio Roberto Accioly Carvalho
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

537.623

59.681

D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Suzuki, Paulo Atsushi

Síntese e Caracterização de Compostos Supercondutores
 $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln=Pr,Nd,Sm,Eu;M=Ce,Th; $0 \leq x \leq 0,20$)
Preparados a partir de Precursores Sol-gel.
São Paulo, 1999.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física dos Materiais e
Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Compostos Supercondutores
(supercondutividade); 2. Difração de raios-X;
3. Método de Rietveld; 4. Sol-gel.

USP/IF/SBI-047/99

Dedico esta tese

a meus pais

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos às pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, gostaria de agradecer:

ao Dr. Renato de Figueiredo Jardim, pela oportunidade e orientação;

ao Dr. Sérgio Gama, do Instituto de Física da UNICAMP, pelas medidas de análise térmica diferencial e termogravimetria;

ao Dr. Stefano Spagna, da Quantum Design, pelas medidas feitas no SQUID;

a Dr^a. Márcia de Carvalho Fantini pelo uso das instalações do Laboratório de Cristalografia do IFUSP;

a MSc. Maria José Ramos Sandim pelas medidas de magneto-resistência feitas no Laboratório Nacional de Altos Campos Magnéticos de Los Alamos (NHFML), EUA;

aos funcionários da FAENQUIL, Srs. Gilbert Silva e José Roberto Vilar pelas valiosas contribuições no conserto e manutenção do difratômetro de raios X;

aos funcionários do IFUSP, Srs. Walter Soares de Lima e Olímpio Ribeiro da Fonseca Neto pelos auxílios na área técnica;

a MSc. Márcia Tsuyama Escote pelas pequenas mas inúmeras e valiosas contribuições no decorrer desta tese;

a Daniele Urioste pelo apoio e paciência;

e aos meus colegas do DEMAR, pelo apoio.

Agradeço também a Faculdade de Engenharia Química de Lorena pela oportunidade concedida;

à Coordenadoria de Apoio a Pesquisa e Ensino Superior (CAPES) pela concessão da bolsa PICDT; e

à FAPESP, pelo financiamento desta tese através dos Projetos n° 93/4204-4, 96/8416-4 e 98/0019-1.

RESUMO

Os compostos $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) apresentam supercondutividade quando o lantanídeo (Ln) é parcialmente substituído por Ce ou Th e em seguida são submetidos a um tratamento térmico de redução para a remoção de uma pequena quantidade de oxigênio da estrutura. Desta forma, compostos policristalinos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) foram preparados a partir de precursores sol-gel. A vantagem desta técnica de preparação é que os tratamentos térmicos são feitos em temperaturas abaixo da temperatura eutética, evitando a presença de uma fase líquida durante a sinterização dos materiais em estudo. A investigação da cinética de formação destes compostos foi feita através de medidas de difração de raios X e análise térmica diferencial e mostrou que os materiais preparados por processo sol-gel apresentam uma distribuição homogênea dos cátions. As propriedades supercondutoras foram investigadas através de medidas de magnetização e resistência elétrica em diversas amostras e uma ênfase foi dada às séries de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e o desaparecimento da supercondutividade em $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$). Os resultados foram interpretados a partir da adoção de um modelo de supercondutividade granular. As propriedades estruturais foram analisadas em mais de 50 amostras desta família de óxidos através de medidas de difração de raios X. O refinamento de estrutura pelo método de Rietveld permitiu concluir que a introdução de portadores em $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) ocorre através da substituição parcial do lantanídeo por Ce ou Th e influencia diretamente as distâncias das ligações entre Cu e O nos planos de CuO_2 , responsáveis diretos pelas propriedades supercondutoras nesta família de óxidos supercondutores.

ABSTRACT

Polycrystalline samples of $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$) exhibit superconductivity when subject to two different steps: i) substitution of Ce or Th for the Ln element in the $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ T' phase parent compound; and ii) reduction of the resultant material. Polycrystalline samples of $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, M} = \text{Ce, Th; } 0 \leq x \leq 0.20$) were prepared through a sol-gel precursor. This chemical route was employed for producing homogeneous, pure, and microstructurally controlled ceramics at sufficiently low sintering temperatures, below the eutectic temperature. The kinetics of the phase formation was studied by x ray powder diffraction and thermal analysis. These results showed that all samples are homogeneous under the cationic point of view. Measurements of electrical resistance and magnetic susceptibility were performed mostly on polycrystalline samples belonging to the frontier where superconducting properties are suppressed in this family as $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0.18$) and $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$). The results were discussed within a superconducting granular scenario. Over 50 compounds of this family of oxides were characterized by x ray powder diffraction and all diffractograms were refined through Rietveld analysis. The results revealed that carriers are injected into CuO_2 planes through a partial substitution of Ce or Th for the Ln in $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu; M} = \text{Ce, Th; } 0 \leq x \leq 0.20$). The dopings are accompanied by an expansion of the Cu–O bond length within the CuO_2 planes, an essential feature for the appearance of superconductivity in these series.

ÍNDICE

	pág.
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
REFERÊNCIAS	5
CAPÍTULO II – COMPOSTOS $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$	
(Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$)	7
1. Síntese	7
2. Propriedades estruturais	11
2.1. Estrutura cristalina	11
2.2. Desordem na rede cristalina	15
3. Propriedades físicas	18
3.1. Aparecimento de supercondutividade em compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$	
(Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$)	18
3.2. Propriedades de transporte	29
3.3. Modelo granular	33
REFERÊNCIAS	37
CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
1. Preparação dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$	
(Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,18$)	43
1.1. Preparação das amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	44
1.2. Preparação das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	46
1.3. Preparação das amostras de $\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$	
($0 \leq x \leq 0,18$)	48
1.4. Outros materiais	51
2. Caracterização dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$	
(Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,18$)	51
2.1. Medidas de difração de raios X	51

2.2.	Indexação das reflexões de Bragg, refinamento dos parâmetros de rede e simulação de difratogramas	53
2.3.	Largura a meia altura das reflexões de difração de raios X	54
2.4.	Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld	55
3.	Análise térmica diferencial e termogravimetria	59
4.	Medidas de resistência elétrica	60
5.	Medidas de magnetização	61
6.	Medidas de magneto-resistência elétrica	62
	REFERÊNCIAS	63
 CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO		64
1.	Investigação dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	64
1.1.	Cinética de formação dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	65
1.2.	Substituição de Eu por Ce em $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$	74
1.3.	Efeitos da atmosfera de tratamento térmico em compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	84
1.4.	Propriedades estruturais de compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	88
1.5.	Propriedades de transporte de compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	94
1.6.	Propriedades de transporte de compostos $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ em campo magnético aplicado	108
	REFERÊNCIAS	115
2.	Investigação dos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	119
2.1.	A solução sólida de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	119
2.2.	Refinamento de parâmetros estruturais de compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	124
2.3.	Medidas de magnetização de compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	128

2.4. Medidas de resistência elétrica de compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	141
REFERÊNCIAS	147
3. Investigação dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$)	148
3.1. Síntese e propriedades cristalográficas dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$)	150
3.2. Refinamento de estrutura	154
3.3. Propriedades físicas	154
REFERÊNCIAS	157
4. Análise estrutural de compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$)	158
4.1. Resultados de refinamento de parâmetros estruturais dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$)	159
4.2. Parâmetros de rede e a supercondutividade	169
4.3. Efeitos de substituição catiônica nos parâmetros de rede	177
4.4. Mecanismo de transferência de carga	181
4.5. A coordenada z dos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}', \text{M})_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$) e as distâncias interatômicas	182
4.6. Variação do parâmetro de rede c nos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}', \text{M})_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$)	190
REFERÊNCIAS	194
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	197
5.1. Investigação dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	197
5.2. Investigação dos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	199
5.3. Investigação dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$)	201
5.4. Análise estrutural dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$)	202

LISTA DE FIGURAS

	pág.
CAPÍTULO II	
Fig. 2.1.1 – Diagrama de fase do sistema $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{CuO}$	8
Fig. 2.2.1 – Esquema das estruturas T, T' e T*	12
Fig. 2.2.2 – Esquema da estrutura cristalina T'	14
Fig. 2.3.1 – T_{ci} em função de x em $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$	20
Fig. 2.3.2 – T_{ci} em função de x em $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$	22
Fig. 2.3.3 – T_{ci} em função do parâmetro de rede a de diversas séries de amostras	23
Fig. 2.3.4 – Curvas de magnetização em função da temperatura de $\text{LaNd}_{1,88}\text{Ce}_{0,12}\text{CuO}_y$ preparados em diferentes temperaturas de redução	26
Fig. 2.3.5 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Nd}_{1,78}\text{Ce}_{0,22}\text{CuO}_{4-y}$ contendo diferentes concentrações de oxigênio	29
Fig. 2.3.6 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	30
Fig. 2.3.7 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0,15 \leq x \leq 0,18$) obtidas a partir de precursores sol-gel	34
CAPÍTULO III	
Fig. 3.1.1 – Esquema de tratamentos térmicos feitos nas pastilhas de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	46
Fig. 3.1.2 – Esquema de tratamentos térmicos feitos nos pós de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	49
Fig. 3.1.3 – Esquema de tratamentos térmicos feitos nas pastilhas de $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CeO}_{4-y}$ ($x = 0,15$ e $x = 0,18$)	50

CAPÍTULO IV

Fig. 4.1.1 – Difratomogramas de Eu_2CuO_4 preparadas em diferentes temperaturas	67
Fig. 4.1.2 – Simulação do difratograma de Eu_2CuO_4	69
Fig. 4.1.3 – Difratomogramas de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ preparadas em diferentes temperaturas	70
Fig. 4.1.4 – Curvas de análise térmica diferencial e termogravimetria de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	73
Fig. 4.1.5 – Reflexões de Bragg (103), (110), (006) e (200) de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	75
Fig. 4.1.6 – Parâmetros de rede a e c de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	77
Fig. 4.1.7 – Temperaturas eutética e peritética de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	78
Fig. 4.1.8 – Largura a meia altura das reflexões (006) e (200) de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	80
Fig. 4.1.9 – Temperaturas eutética e peritética de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ em função da temperatura de tratamento térmico	82
Fig. 4.1.10 – Curvas de análise térmica diferencial e termogravimetria de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ em diferentes atmosferas	85
Fig. 4.1.11 – Difratomogramas dos produtos de análise térmica diferencial de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ feitas em diferentes atmosferas	87
Fig. 4.1.12 – Refinamento Rietveld de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	89
Fig. 4.1.13 – Coordenada fracionária z de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	92
Fig. 4.1.14 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ tratada ao ar	95
Fig. 4.1.15 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) tratadas em O_2 e ao ar	96
Fig. 4.1.16 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ tratadas em diferentes atmosferas	99
Fig. 4.1.17 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ tratada em atmosfera inerte	104
Fig. 4.1.18 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ tratada em atmosfera oxidante	105
Fig. 4.1.19 – Curvas de $\rho(T)$ e $\chi(T)$ de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ reduzida a 950°C	110
Fig. 4.1.20 – Curvas de $\rho(T)$ de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ tratada em atmosfera inerte e medida em campo magnético nulo e de 18 T	112

Fig. 4.2.1 – Difratoograma de $(\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	121
Fig. 4.2.2 – Reflexões de Bragg (103), (110), (006) e (200) de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	122
Fig. 4.2.3 – Parâmetros de rede a e c de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	124
Fig. 4.2.4 – Refinamento Rietveld de $(\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	125
Fig. 4.2.5 – Coordenada fracionária z de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	128
Fig. 4.2.6 – Curvas de $\chi(T)$ de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 900 °C	130
Fig. 4.2.7 – Curvas de $\chi(T)$ de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 950 °C	131
Fig. 4.2.8 – T_{ci} inferidas através de curvas de magnetização de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 900 °C e 950 °C	135
Fig. 4.2.9 – Curvas de $\chi(T)$ de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) tratadas a 1100 °C e reduzidas a 950 °C	139
Fig. 4.2.10 – T_{ci} inferidas através de curvas de magnetização de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) tratadas a 1100 °C e reduzidas a 950 °C	141
Fig. 4.2.11 – Curvas de $\rho(T)$ de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 950 °C	142
Fig. 4.2.12 – T_{ci} inferidas a partir das curvas de $\rho(T)$ de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 950 °C	144
Fig. 4.2.13 – Curvas de $\rho(T)$ de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 950 °C e normalizada em relação a temperatura crítica e valor máximo	145
Fig. 4.2.14 – Curvas de $\rho(T)$ de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) tratadas a 1100 °C e reduzidas a 950 °C	146
Fig. 4.3.1 – Difratoogramas de $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	152
Fig. 4.3.2 – Refinamento Rietveld de $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	155

Fig. 4.4.1 – Parâmetros de rede a e c de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$)	169
Fig. 4.4.2 – Parâmetros de rede a e c de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$)	170
Fig. 4.4.3 – Parâmetros de rede a e c de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$)	171
Fig. 4.4.4 – Parâmetros de rede a e c de $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	172
Fig. 4.4.5 – Parâmetros de rede a e c de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	173
Fig. 4.4.6 – Parâmetros de rede a e c em função do raio iônico médio r^{TR} dos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}', \text{M})_2\text{CuO}_{4-y}$	175
Fig. 4.4.7 – Taxa de variação dos parâmetros de rede a e c em função do raio iônico médio r^{TR} dos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}', \text{M})_2\text{CuO}_{4-y}$	178
Fig. 4.4.8 – Coordenada fracionária z em função de x de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$	184
Fig. 4.4.9 – Distância Cu–O em função do raio iônico médio r^{TR} dos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}', \text{M})_2\text{CuO}_{4-y}$	186
Fig. 4.4.10 – Distância entre o plano de CuO_2 em função de x de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$	188
Fig. 4.4.11 – Projeção da distância de ligação Ln–O(2) na direção do eixo c em função de x de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$	192

LISTA DE TABELAS

	pág.
CAPÍTULO III	
Tab. 3.1.1 – Reagentes utilizados na preparação de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	45
Tab. 3.1.2 – Reagentes utilizados na preparação de $(\text{Sm}_{0,6}\text{Eu}_{0,4})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	47
Tab. 3.1.3 – Reagentes utilizados na preparação de de $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	48
Tab. 3.1.4 – Dados cristalográficos de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	53
CAPÍTULO IV	
Tab. 4.1.1 – Resultados de refinamento Rietveld de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	90
Tab. 4.2.1 – Resultados de refinamento Rietveld de $(\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	127
Tab. 4.3.1 – Parâmetros de rede de $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	153
Tab. 4.3.2 – Parâmetros de rede de $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	153
Tab. 4.3.3 – Resultados de refinamento Rietveld de $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CeO}_{4-y}$	156
Tab. 4.4.1 – Resultados de refinamento Rietveld de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$)	163
Tab. 4.4.2 – Resultados de refinamento Rietveld de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$)	164
Tab. 4.4.3 – Resultados de refinamento Rietveld de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$)	165
Tab. 4.4.4 – Resultados de refinamento Rietveld de $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)	166
Tab. 4.4.5 – Resultados de refinamento Rietveld de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)	167

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A descoberta de supercondutividade em óxidos de base cobre com temperatura crítica supercondutora superior a 30 K, por Bednorz e Muller em 1986 [1], abriu perspectivas na busca de novos compostos supercondutores com maiores temperaturas críticas supercondutoras (T_{ci}). Em consequência desta descoberta, foram preparados e produzidos novos materiais que apresentaram ou não propriedades supercondutoras [2]. Após anos de estudos nestes materiais, uma característica comum a quase todos os óxidos supercondutores é que eles se cristalizam em estruturas que possuem planos de cobre e oxigênio, os chamados planos de CuO_2 , e há fortes indícios de que a supercondutividade ocorra nestes planos [2].

Na maioria desses compostos, os portadores de carga responsáveis pela condução elétrica são lacunas ao invés de elétrons [2]. Porém, em 1989, Tokura, Takagi e Uchida descobriram uma família de compostos com fórmula geral $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) [3], que cristalizam-se em uma estrutura tetragonal denominada T' e cujos portadores de carga seriam elétrons ao invés de lacunas. Nestas famílias, os compostos apresentam propriedades supercondutoras quando o elemento lantanídeo $\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Nd}$ ou Eu é parcialmente substituído por Ce ou Th na proporção de $x \approx 0,15$, seguido da retirada de uma pequena quantidade de oxigênio da estrutura ($y \approx 0,02$), através de um tratamento térmico de redução. Curiosamente, a estrutura T' e a presença de supercondutividade ocorrem apenas para os lantanídeos Pr, Sm, Nd ou Eu . Para o Gd , observa-se a formação da fase T' e parece ser possível substituir parcialmente o Gd^{+3} por Ce^{+4} ou Th^{+4} em uma proporção de até $x \approx 0,15$, mas estes materiais não apresentam supercondutividade [4, 5]. Os compostos formados pelos

elementos lantanídeos $Ln = Y$ ou $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, e Tm$, que vem na sequência da tabela periódica, após o Gd e que possuem raios iônicos menores, não são sintetizados a pressão ambiente. Eles são produzidos somente quando submetidos a tratamentos térmicos sob altas pressões de oxigênio, da ordem de GPa, e não apresentam supercondutividade [6, 7]. Por outro lado, quando um lantanídeo de raio iônico maior, como o La é parcialmente substituído no sítio de Ln, a estrutura tende a cristalizar-se em uma estrutura diferente, conhecida como T ou T*, dependendo da composição do material [8].

Diferentes variações dos compostos $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; 0 \leq x \leq 0,20$) ainda são encontrados: i) Soluções sólidas resultantes da mistura de lantanídeos na forma $(Ln, Ln')_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln, Ln' = Pr, Nd, Sm, Eu; 0 \leq x \leq 0,20$) [9, 10]; ii) Compostos com substituição parcial de Ln por Th ao invés de Ce, tais como: $Ln_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm; 0 \leq x \leq 0,20$) [11–13]; e iii) Compostos obtidos por substituição de O por F, como os compostos $Nd_2CuO_{4-y}F_y$ ($y \approx 0,20$) [14, 15]. Todos estes compostos apresentam supercondutividade, quando preparados nas condições ditas apropriadas.

As propriedades físicas dos compostos $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; 0 \leq x \leq 0,20$) dependem da terra-rara principal (Ln), da concentração do elemento de substituição M (Ce ou Th) e da concentração de oxigênio na sua estrutura cristalina. Este fato é evidenciado por exemplo, numa propriedade supercondutora macroscópica, a temperatura crítica de transição supercondutora (T_{ci}). Nos compostos com $Ln = Pr, Nd$ e Sm com $x \approx 0,15$, a temperatura crítica máxima é observada em $T_{ci} \approx 23$ K [11]. Quando o $Ln = Eu$ e $x \approx 0,15$ observa-se uma queda substancial na temperatura crítica supercondutora e $T_{ci} \approx 13$ K [11]. Os materiais formados a partir de $Ln = Gd$ e terras-raras de menor raio iônico como o Y não

apresentam propriedades supercondutoras nem a baixas temperaturas [4, 9, 10]. Dentro deste contexto, os compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), portanto, situam-se na fronteira em que as propriedades supercondutoras nestas séries de materiais são suprimidas. Curiosamente, há poucos dados na literatura em relação aos compostos do tipo $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) [9, 11, 16], de forma contrária aos isomórficos $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ [9, 11, 17–21].

Baseado no descrito acima, os objetivos gerais desta tese consiste na realização de investigações sistemáticas em alguns dos sistemas que apresentam supercondutividade : i) nos compostos do tipo $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$). Como já mencionado anteriormente, estes compostos encontram-se na fronteira em que a supercondutividade começa a desaparecer. Entretanto, até o presente momento há poucos resultados na literatura, tanto sobre as propriedades cristalográficas, como supercondutoras; ii) na solução sólida de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$), que compreende os compostos em que a temperatura crítica supercondutora começa a decrescer com o aumento da concentração de Eu. Particularmente, não há relato na literatura de investigações feitas neste tipo de solução sólida; iii) nos compostos do tipo $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$, ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; 0 \leq x \leq 0,20$). Como já dito anteriormente, os compostos com substituição parcial de Ln por Th, também apresentam supercondutividade, analogamente aos compostos com substituição parcial de Ln por Ce. Entretanto, a temperatura crítica supercondutora nos compostos que contém Th é ligeiramente inferior aos compostos com substituição por Ce. Em particular, não tem sido encontrado relatos na literatura sobre a estrutura e propriedades físicas dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$; e iv) nos compostos do tipo $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$) em que variações estruturais são induzidas através de substituições catiônicas e aniônicas. Foram preparadas

diversas séries de amostras, que englobam mais de 50 amostras, as quais podem ser subdivididas em: i) séries de compostos em que há introdução de portadores, como $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$) e ii) séries de compostos em que não há introdução de portadores, como $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$). A variação estrutural em cada série foi analisada através do método de refinamento Rietveld e analisou-se à luz do aparecimento de supercondutividade. É importante mencionar aqui que todas as amostras foram preparadas através de precursores sol-gel, que conforme será discutido no decorrer desta tese, promovem a formação das fases desejadas sem a presença de fase líquida e com uma distribuição homogênea dos elementos na amostra. Espera-se que os resultados destas investigações possam contribuir para um melhor entendimento das propriedades cristalográficas e supercondutoras nesta família de materiais.

Esta tese apresenta-se na seguinte forma: no próximo Capítulo, abordamos com mais detalhes as propriedades gerais de compostos do tipo $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$). O Capítulo inicia-se com a obtenção destes compostos, uma breve descrição das propriedades estruturais e físicas; no Capítulo III é descrito o procedimento experimental seguido para a obtenção dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$) e as técnicas utilizadas para a caracterização e análise destes compostos; no Capítulo IV apresentamos os resultados experimentais e suas conseqüentes discussões e no Capítulo V apresentamos as conclusões pertinentes aos resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

- [1] T. G. Bednorz e K. A. Muller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] Y. Tokura, *Physica C* **185–189**, 174 (1991).
- [3] Y. Tokura, H. Takagi e S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- [4] A. Manthiram e Y. T. Zhu, *Physica C* **226**, 165 (1994).
- [5] C. L. Seaman, N. Y. Ayoub, T. Bjornholm, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, P. K. Tsai e M. B. Maple, *Physica C* **159**, 391 (1989).
- [6] H. Okada, M. Takano e Y. Takeda, *Physica C* **166**, 111 (1990).
- [7] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chailout, D. Chateigner, J. Chenavas, Th. Fournier, J. L. Hodeau, M. Marezio, M. Perroux, G. Thomas e A. Varela, *Physica C* **193**, 178 (1992).
- [8] Y. Y. Xue, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. K. Tao, Y. Y. Sun, Z. J. Huang, L. Gao e C. W. Chu, *Physica C* **165**, 357 (1990).
- [9] E. Wang, J. M. Tarascon, L. H. Greene e G. W. Hull, *Phys. Rev. B* **41**, 6582 (1990).
- [10] T. H. Meen, H. D. Yang, W. J. Huang, Y. C. Chen, W. H. Lee, J. H. Shieh e H. C. Ku, *Physica C* **260**, 117 (1996).
- [11] J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjorholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman e M. B. Maple, *Physica C* **158**, 178 (1989).
- [12] E. A. Early, N. Y. Ayoub, J. Beille, J. T. Markert e M. B. Maple, *Physica C* **160**, 320 (1989).
- [13] J. T. Markert, J. Beille, J. J. Neumeier, E. A. Early, C. L. Seaman, T. Moran e M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett* **64**, 80 (1990).
- [14] A. C. W. P. James, S. M. Zahurak e D. W. Murphy, *Nature* **338**, 240(1989).

- [15] J. Sugiyama, Y. Ojima, T. Takata, K. Sakuyama e H. Yamauchi, *Physica C* **173**, 103 (1991).
- [16] H. Itoh e M. Kusunashi, *Physica C* **185–189**, 919 (1991).
- [17] R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Stroud e M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **50**, 10080 (1994).
- [18] J. L. Peng, Z. Y. Li e R. L. Greene, *Physica C* **177**, 79 (1991).
- [19] Y. Dalichaouch, M. C. de Andrade e M. B. Maple, *Physica C* **218**, 309 (1993).
- [20] M. A. Crusellas, J. Fontcuberta, S. Piñol, J. Beille e T. Grenet, *Physica C* **209**, 537 (1993).
- [21] Y. T. Zhu e A. Manthiram, *Phys. Rev. B* **49**, 6293 (1994).

CAPÍTULO II

COMPOSTOS $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$

(Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$)

Os compostos supercondutores $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$) têm sido exhaustivamente investigados desde a sua descoberta [1–8]. Estas investigações compreendem uma enorme diversidade de propriedades físicas incluindo as estruturais, de transporte, magnéticas, supercondutoras, etc. Entretanto, o primeiro passo para uma investigação sistemática do material é a sua obtenção. Existem condições para que um composto do tipo $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$) apresente supercondutividade [1, 2, 8]: i) a substituição de Ln por Ce ou Th na estrutura T' ; e ii) a redução do material resultante, para a retirada de uma pequena quantidade de oxigênio da estrutura (menor que 0,5 %) [2]. Esta Seção inicia-se com a apresentação de alguns aspectos importantes para a obtenção destes compostos. Em seguida, são apresentadas as propriedades estruturais e físicas destes materiais.

1. Síntese

Os compostos policristalinos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$) são em geral obtidos através da mistura estequiométrica de reagentes óxidos: Ln_2O_3 , CuO, CeO_2 ou ThO_2 . Entretanto, os materiais provenientes destas misturas apresentam segregação de Ce ou Th, na forma de seus óxidos simples, quando não são submetidos a tratamentos térmicos em altas temperaturas. Para que esta segregação não ocorra, os pós dos óxidos são misturados e sinterizados a temperaturas acima de aproximadamente 1050 °C [2, 9], uma sinterização conhecida como sendo

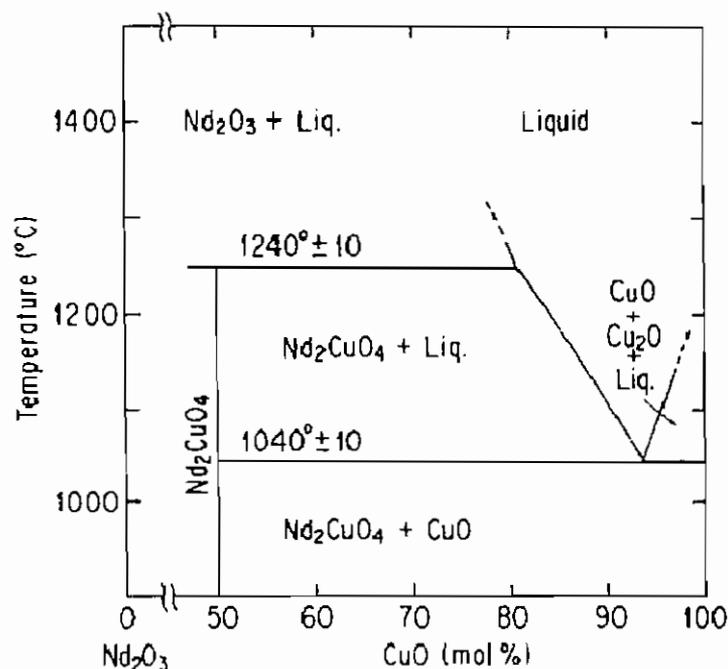


Figura 2.1.1 – Diagrama de fases do sistema Nd₂O₃ – CuO.

assistida por uma fase líquida. De fato, para temperaturas acima de 1050 °C, o diagrama de fase do sistema Nd₂O₃-CuO (Figura 2.1.1) [10], mostra uma coexistência entre as fases líquida e sólida (Nd₂CuO_{4-y}), o que caracteriza a temperatura eutética a $T_e \approx 1040$ °C do sistema. O diagrama em questão também mostra a temperatura peritética a $T_p \approx 1240$ °C do sistema Nd₂O₃-CuO [10]. De uma maneira geral, as temperaturas eutética e peritética variam conforme a terra-rara (Ln) e a concentração de Ce ou Th [10–12] dos materiais pertencentes a família dos compostos Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y} (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$). Ainda, observa-se que o limite de solubilidade do Ce ou Th nestes compostos é baixo e próximo da concentração de $x = 0,15$, a qual otimiza as propriedades supercondutoras dos materiais [7]. Mas o fato importante a ser evidenciado aqui é que, em geral, a substituição efetiva de qualquer um dos lantanídeos por Ce ou Th somente é atingida quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos feitos acima da temperatura eutética (T_e), portanto com a presença de uma fase

líquida durante o processo de sinterização [2]. A presença de fase líquida durante o processo de sinterização pode levar ao crescimento de fases intergranulares espúrias, ao crescimento exagerado de grãos e a inomogeneidade de grãos, características nem sempre desejadas em ciência dos materiais.

Um dos processos alternativos para melhorar a qualidade das amostras, ou seja, produzir materiais mais homogêneos e que possam ser obtidos sem a presença de uma fase líquida durante o processo de sinterização, é o da preparação de óxidos pelo método conhecido por sol-gel [13]. Neste processo, os reagentes são dissolvidos em uma solução, propiciando uma mistura homogênea dos cátions. Após processos químicos que são descritos em detalhes no Capítulo III, obtém-se um precursor do tipo sol-gel que é aquecido e converte-se em um pó composto de pequenas partículas. A reação química entre estes pequenos grãos é favorecida pelo pequeno tamanho de partículas, que tem uma maior relação área superficial-volume, requerendo menor tempo e temperatura para a completa reação. Sendo assim, a substituição do lantanídeo por Ce ou Th na estrutura T' tende a ocorrer abaixo da temperatura eutética e sem a necessidade de uma fase líquida durante o processo de sinterização [13].

Os compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) apresentam supercondutividade quando as amostras são submetidas a um novo tratamento térmico em atmosfera redutora, para a remoção de uma pequena quantidade de oxigênio da estrutura [14–16]. Este processo corresponde a uma remoção de aproximadamente 0,02 átomos de oxigênio por fórmula unitária do material [14–16]. Ainda, as propriedades supercondutoras e do estado normal nestes materiais variam sensivelmente com a variação desta pequena quantidade de oxigênio na estrutura [14–17]. Estes aspectos serão tratados nas Seções posteriores.

A temperatura crítica supercondutora é otimizada através de um

tratamento térmico de redução feito a temperatura da ordem de 950 °C por aproximadamente 20 h, geralmente seguido de um resfriamento rápido do material [9, 14, 15]. A quantidade de oxigênio removida na estrutura não é fácil de ser determinada com precisão, uma vez que ela é muito pequena e da ordem de $y \approx 0,02$ [14, 15]. Há basicamente dois métodos para a detecção da quantidade de oxigênio removida nestes materiais: titulação iodométrica e análise termogravimétrica (TGA). A obtenção da concentração do oxigênio por titulação iodométrica [14, 18] é em geral, analisada através da determinação do estado de oxidação dos íons Cu e Ce presentes no material. Entretanto, pelo fato de que tanto o Cu como o Ce podem apresentar estados de valência diferentes, a obtenção da quantidade de oxigênio nem sempre corresponde à precisão desejada, uma vez que a quantidade retirada é pequena demais. Por outro lado, a determinação da concentração de oxigênio pela análise termogravimétrica [15, 19] é também dificultada pela limitação da precisão dos equipamentos. Sendo assim, ambos os métodos descritos, apesar de serem comumente aplicados, não resultam em valores confiáveis da quantidade de oxigênio retirado no processo de redução desses materiais.

Os resultados apresentados na literatura para os compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) têm mostrado que a quantidade de oxigênio antes da redução é, em geral, ligeiramente maior que 4,0, indicando um excesso de oxigênio por fórmula unitária [14]. Após a redução, a concentração de oxigênio pode ou não ser menor que 4,0 [14]. Uma pesquisa cuidadosa nos resultados da literatura revela também que a concentração de oxigênio varia com a natureza do lantanídeo (Ln) e com a concentração de Ce. As referências 14 e 15 mostram que a retirada de oxigênio da estrutura T' é dificultada em amostras com altas concentrações de Ce. Por outro lado, nos compostos constituídos por lantanídeos com diferentes raios iônicos, mas com a mesma concentração de Ce, a concentração de oxigênio decresce com o aumento do raio iônico [16].

Isto significa que no composto $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, a variação no teor de oxigênio é maior do que no composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, uma vez que o Nd tem raio iônico ($r = 1,109 \text{ \AA}$) maior do que o Eu ($r = 1,066 \text{ \AA}$) [20]. Isto pode ser uma sugestão de que com a diminuição do raio iônico do lantanídeo, há uma conseqüente diminuição na quantidade de átomos de oxigênio móveis pertencentes a estrutura T' [14].

2. Propriedades estruturais

2.1. Estrutura cristalina

Os compostos de fórmula geral $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} =$ lantanídeo) podem cristalizar-se em três estruturas cristalinas diferentes, dependendo da natureza do lantanídeo [21, 22]. Quando $\text{Ln} = \text{La}$, o composto cristaliza-se numa estrutura denominada T; os compostos da família $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) cristalizam-se em uma estrutura denominada T'; e os compostos do tipo $(\text{La}, \text{Ln})_2\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) cristalizam-se numa estrutura denominada T*. Um esquema da célula unitária das três estruturas é mostrado na Figura 2.2.1. Um aspecto em comum a estas estruturas é que elas possuem planos formados por Cu e O na base, ou seja, paralelamente ao plano cristalográfico $a - b$, com distâncias das ligações de Cu–O aproximadas de 1,89; 1,97 e 1,93 Å, para as estruturas T, T' e T*, respectivamente [1]. Isto significa que os parâmetros de rede a destas três estruturas são relativamente próximos e assumem valores típicos de 3,78, 3,94 e 3,86 Å, respectivamente [1]. Os átomos de lantanídeo que estabilizam as estruturas estão posicionados ao longo do eixo cristalográfico c . A mais importante diferença entre estas estruturas está na coordenação do Cu pertencente aos planos de Cu e O denominados de planos de CuO_2 [21, 23]. Na estrutura T, os átomos de Cu são ligados com os átomos de O através de uma coordenação VI numa configuração octaédrica. Na estrutura T', a coordenação do Cu é IV, numa configuração planar e na estrutura T*, a coordenação é V, numa configuração

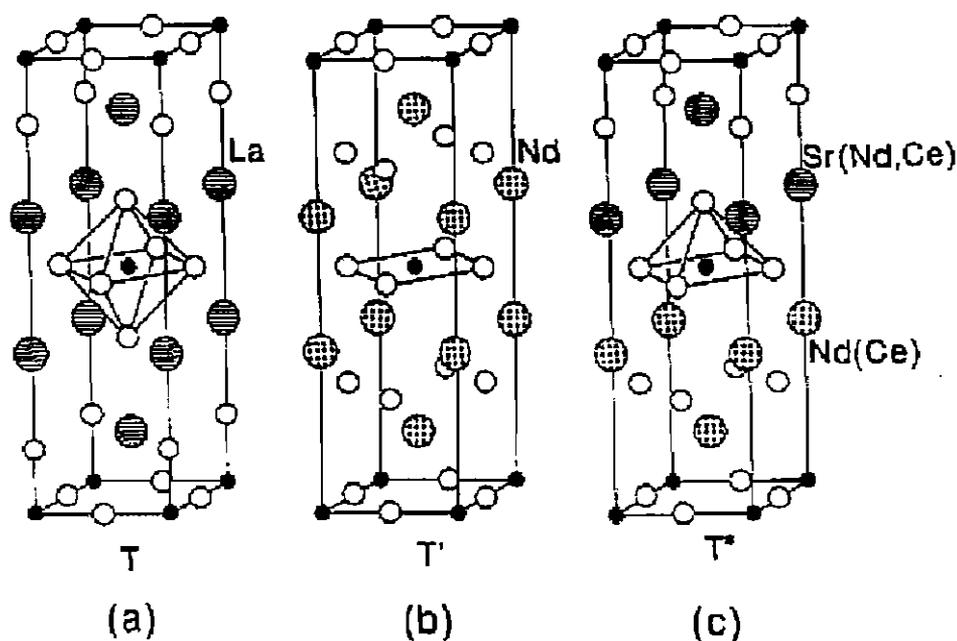


Figura 2.2.1 – Estruturas cristalinas de (a) $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ (T), (b) $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4+y}$ (T') e (c) $(\text{Nd, Ce, Sr})_2\text{CuO}_y$ (T*).

piramidal. Nos compostos supercondutores a base de Cu cujo os portadores de carga são lacunas, a coordenação do Cu é octaédrica ou piramidal [23]. Nos compostos cujos portadores de carga são elétrons, a coordenação do Cu é planar [23]. No caso dos compostos $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = lantanídeo), é constatado que: i) quando Ln = La e com uma substituição parcial de La^{+3} por Sr^{+2} numa proporção de aproximadamente $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$, o composto torna-se supercondutor abaixo de 40 K [24]. A substituição de La por Sr representa neste caso, a introdução de lacunas nos planos de CuO_2 ; ii) quando Ln = Pr, Nd, Sm ou Eu e uma substituição parcial de Ln^{+3} por Ce^{+4} ou Th^{+4} é feita numa proporção de aproximadamente $\text{Ln}_{1.85}\text{M}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th), o composto apresenta supercondutividade abaixo de 20 K [1, 8] e os portadores de carga são elétrons; e iii) quando Ln é uma combinação de La, um outro elemento terra-rara, que pode ser por exemplo, Nd^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} ou Gd^{+3} e Sr^{+2} (e eventualmente Ce^{+4}), numa proporção de por exemplo, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{LnCuO}_y$ ou $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ln}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_y$ (Ln = Nd,

Sm, Eu, Gd), os portadores de carga são também lacunas e os materiais apresentam supercondutividade abaixo de 30 K.

A estrutura cristalina T', ou mais precisamente a estrutura do composto $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}$, foi determinada pela primeira vez pelo grupo de Muller-Buschbaum em 1975 [25], portanto anteriormente ao advento da supercondutividade nos compostos óxidos a base de Cu. Após a descoberta da supercondutividade nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$), houve um interesse renovado na redeterminação desta estrutura e isto foi feito por diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo [26–29].

Para uma melhor análise da estrutura T', na qual cristalizam-se os compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$), a Figura 2.2.2 mostra uma célula unitária desse material, na qual são indicadas claramente as posições atômicas dos átomos de Ln, Ce ou Th, Cu e O. Nesta estrutura tetragonal [27], a base é constituída por átomos de Cu e O que formam um plano (CuO_2). Os átomos de Cu localizam-se nos vértices e no centro da estrutura, ou seja, na posição cristalográfica (0, 0, 0) e, conseqüentemente, nas posições equivalentes, dada pelo grupo de simetria $I4/mmm$. Os átomos de oxigênio localizam-se na coordenada cristalográfica denominada O(1), ou nas posições (0, $\frac{1}{2}$, 0) e equivalentes. Entre os planos, localizam-se os átomos de lantanídeo (Ln) e outros átomos de oxigênio, estes últimos denominados de O(2). Os átomos de lantanídeo e/ou Ce ou Th ocupam a coordenada fracionária, (0, 0, z) e as posições equivalentes, com $z \approx 0,353$ no composto $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ [26]. A coordenada z, na direção do eixo cristalográfico c, depende da natureza do lantanídeo [28, 29]. Os átomos de oxigênio O(2) estão nas coordenadas (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$) e equivalentes. Há ainda uma terceira posição ou sítio cristalográfico O(3) que possivelmente pode ser ocupada por átomos de oxigênio, (0, 0, z), com $z \approx 0,164$ [26–28]. Esta coordenada é localizada acima do plano de CuO_2 , na posição chamada *4e*

e também de ápice, pois, a presença de um oxigênio nesta posição resulta em uma coordenação piramidal para o Cu pertencente ao plano de CuO_2 . Entretanto, esta coordenada deve ser ocupada preferencialmente nos compostos com excesso de oxigênio na estrutura, e conseqüentemente, a ocupação deve ser ínfima, da ordem de 0,005 [26–28].

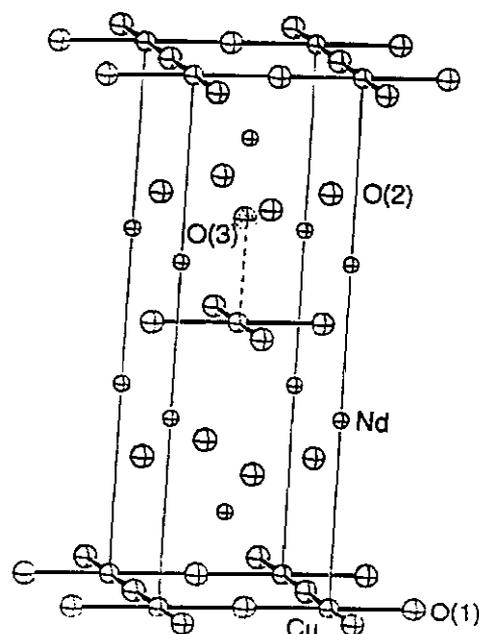


Figura 2.2.2 – Estrutura cristalina de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$).

Os resultados de medidas obtidas por técnicas de difração de raios X e nêutrons em amostras monocristalinas e policristalinas desses materiais, acompanhadas de seus respectivos refinamentos de estrutura [26–35], revelam que os parâmetros de rede a e c e a coordenada atômica fracionária do lantanídeo, coordenada z , são sensíveis ao raio iônico do lantanídeo (Ln) e do íon substituinte Ce ou Th [30, 32, 35]. As coordenadas dos elementos Cu e O são, em geral, assumidas como fixas em relação a célula unitária. Por outro lado, não são observadas variações significativas nas propriedades estruturais e no refinamento de estrutura entre amostras reduzidas e não reduzidas, ou seja, com diferentes concentrações de oxigênio [27, 28, 30, 31]. Isto sugere que a variação de oxigênio na estrutura é pequena e que técnicas de difração

não são suficientemente precisas para detectar estas pequenas variações.

O grupo de simetria observado nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$) é o $I4/mmm$, como revelam os resultados experimentais de difração de raios X e nêutrons obtidos nos compostos $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) e $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) [25–35]. A conclusão de que o grupo de simetria é o $I4/mmm$ é melhor observada quando as medidas de difração de raios X e nêutrons são feitas em amostras monocristalinas destes materiais [25–35]. Entretanto, nos compostos $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,15$), foram observadas reflexões adicionais nos difratogramas e estas foram associadas como pertencentes a uma super-estrutura no material [36, 37]. As investigações no sentido de obter-se informações sobre a origem desta super-estrutura mostraram a ocorrência de uma transição estrutural, de uma simetria tetragonal para uma ortorrômbica, provocada por uma pequena rotação nos planos de CuO_2 em torno do eixo cristalográfico c . Neste caso, o novo grupo espacial que melhor descreve a nova estrutura dos compostos $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) é o $Acam$. Super-estruturas similares foram observadas nos compostos $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) [38, 39], sugerindo que este tipo de distorção encontrada na estrutura T' parece ser comum nos compostos formados por lantanídeos com raio iônico menor do que o do Gd para a coordenação VIII ($r < 1,053 \text{ \AA}$) [20].

2.2. Desordem na rede cristalina

Uma característica estrutural comum nos compostos supercondutores de base cobre é a presença de desordem na rede cristalina [40, 41]. A presença de desordem estrutural nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$) é uma consequência imediata de dois procedimentos necessários para o aparecimento de supercondutividade nestes materiais: i) a substituição catiônica, ou seja, a substituição do Ln por Ce ou

Th; e ii) a remoção de aproximadamente 0,02 átomos de oxigênio por fórmula. Estes dois procedimentos atuam no sentido de introduzir portadores na estrutura T' [7, 42, 43], especificamente nos planos de CuO_2 , resultando em um caráter mais metálico dos materiais. Este aspecto será tratado em detalhes na próxima Seção. Entretanto, de volta às questões estruturais, como tanto a concentração de Ce que substitui os átomos de lantanídeo como a quantidade de oxigênio que é removida da estrutura são muito pequenas, os efeitos de desordem devido a estes dois procedimentos são atribuídos primariamente à distribuição aleatória dos átomos de Ce ou Th na estrutura T' e também na aleatoriedade dos sítios em que os átomos de oxigênio são removidos [44–46]. Em relação a estes dois pontos pode-se dizer que os efeitos da substituição catiônica podem ser observados através da variação dos parâmetros de rede a e c pertencentes a estrutura T' [30, 32, 35]. Isto ocorre devido ao fato de que as variações em a e c são suficientemente grandes para serem detectadas quando x varia de, por exemplo, 0 a 0,2.

Por outro lado, a variação na concentração de oxigênio não promove uma variação significativa dos parâmetros de rede a e c [27, 28, 30, 31]. Em relação a este ponto algumas considerações podem ser feitas. A primeira delas é que nos materiais não reduzidos, a concentração de oxigênio medida é ligeiramente maior que 4 e alguns autores defendem a existência de oxigênio O(3) em uma posição de simetria que corresponde ao ápice do plano de CuO_2 , a chamada posição no sítio $4e$, formando uma pirâmide com o plano de CuO_2 [26–28, 44, 47]. Neste sentido, acredita-se que o processo de redução feito em temperaturas da ordem de 950 °C iniciaria um processo de remoção de átomos de oxigênio desta posição cristalográfica O(3) [27, 28]. Em seguida, ou seja, para tratamentos de redução feitos em temperaturas $T > 1000$ °C, a etapa de redução promove uma desordem local tanto nos planos de CuO_2 através da remoção de átomos de oxigênio O(1) destes planos, como nos de Ln_2O_2 através da remoção de átomos de oxigênio O(2) [15]. Parece

importante afirmar que, independentemente do sítio no qual os átomos de oxigênio são removidos da estrutura, esta remoção resulta em uma desordem no material.

Um outro ponto importante a ser mencionado aqui é que a variação observada nos parâmetros de rede a e c , calculados a partir de difratogramas feitos em amostras de mesma composição mas reduzidas e não reduzidas, é muito pequena. Desta forma, não é possível obter resultados conclusivos em relação às posições dos átomos de oxigênio removidos da estrutura cristalina T' durante o processo de redução. Em relação a este ponto, é importante salientar as medidas de difração de nêutrons feitas nos compostos de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) em que Billinge e Egami [44] mostram uma ordem local neste material e concluem que esta ordem ocorreria apenas em pequenas regiões do composto, da ordem de 6 Å, ou da dimensão de duas células unitárias. Através destes resultados, foi discutido que embora estas regiões sejam muito pequenas e não sejam praticamente detectadas por técnicas convencionais de difração, este tipo de ordem local alteraria sensivelmente as propriedades físicas macroscópicas destes materiais, como a resistividade elétrica e susceptibilidade magnética [48].

Um outro fenômeno associado à remoção de oxigênio no material é o possível surgimento de modulação estrutural causada pelo aparecimento de uma super-estrutura. Isto também foi analisado por alguns grupos de pesquisa [49–52]. O aparecimento das modulações é detectado através de medidas de difração de elétrons em amostras monocristalinas de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) e o resultado mostrou que em apenas alguns cristais há evidências de modulação estrutural na direção cristalográfica [110] do material. As referências [49–52] mostram que embora a modulação pareça estar relacionada com uma possível desordem catiônica (Cu) e/ou uma desordem aniônica (O) nos planos CuO_2 pertencentes à estrutura T' , o seu aparecimento não implica necessariamente no aparecimento da

supercondutividade, pelo menos nos compostos $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,15$). Estas modulações são normalmente observadas como reflexões adicionais nos difratogramas, chamadas reflexões satélites, como ocorre nos compostos pertencentes ao sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O [53, 54]. Entretanto, nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) não são observadas estas reflexões satélites dentro da precisão da medida que é da ordem de 3% em relação a intensidade máxima observada. A ausência de reflexões satélites nos difratogramas desses materiais pode estar relacionada ao fato de que a distribuição estatística de grãos cristalinos que apresentam modulação é baixa.

3. Propriedades físicas

3.1. Aparecimento de Supercondutividade em Compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$)

No estado supercondutor, um material apresenta duas manifestações macroscópicas distintas: estado de resistência elétrica zero $R(T) = 0$ e diamagnetismo perfeito. A temperatura abaixo da qual o material apresenta uma queda abrupta na resistência elétrica ou o aparecimento de diamagnetismo é definida como temperatura crítica supercondutora (T_{ci}). Qualquer transição supercondutora resistiva ou magnética ocorre em uma faixa de temperatura que compreende o início e o final da transição. Assim, a temperatura crítica supercondutora pode ser definida de diversas formas, sendo mais utilizadas as descritas a seguir: a temperatura no início da queda em $R(T)$, T_c^{inicial} ou T_{ci} , a temperatura na qual observa-se o estado de resistência elétrica zero, T_c^{final} ou T_{c0} , ou a temperatura em que a queda $R(T)$ corresponde a 50% da sua magnitude no estado normal. Neste trabalho, a temperatura crítica supercondutora foi considerada como o início da queda de $R(T)$ nas medidas de resistência elétrica (T_{ci}^{res}) ou o início do aparecimento do sinal diamagnético (T_{ci}^{mag}). Nesta Seção, será adotada uma nomenclatura

genérica, temperatura crítica supercondutora (T_{ci}), sem a distinção entre as duas, uma vez que o objetivo aqui é uma breve apresentação das propriedades dos compostos supercondutores da família $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$; $M = Ce, Th$; $0 \leq x \leq 0,20$). Parece importante dizer ainda que as grandezas físicas destes compostos descritas a seguir devem ser assumidas como gerais e sempre que possível comparadas com outras obtidas em materiais preparados através do mesmo procedimento e, de preferência, pelo mesmo grupo de pesquisa. Tudo isso é devido à extrema dependência dessas grandezas, como a temperatura crítica supercondutora T_{ci} , em relação aos seus componentes (Ln , quantidade de oxigênio, etc.), tratamentos térmicos feitos nos materiais, etc.

Sendo assim, os compostos Ln_2CuO_{4-y} ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$) somente apresentam propriedades supercondutoras quando submetidos a dois procedimentos: i) quando uma fração dos átomos de lantanídeo (Ln) é substituída por Ce ou Th , e ii) os compostos são submetidos a um tratamento térmico de redução para a remoção de uma pequena concentração de oxigênio. Inicialmente, são apresentados aqui os resultados amplamente conhecidos da variação da temperatura crítica supercondutora nos materiais com diferentes concentrações de Ce . Um exemplo da variação de T_{ci} em função da concentração de Ce ou x é mostrada na Figura 2.3.1. Esta Figura, extraída da referência 55, mostra a variação de T_{ci} com a concentração de Ce nos compostos $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,23$). Em primeiro lugar observa-se que, ao contrário de outros supercondutores óxidos [56], a faixa de concentração de Ce em que estas séries apresentam supercondutividade é muito pequena. De fato, os resultados em diversos sistemas similares aos descritos aqui onde $Ln = Pr$, observa-se o aparecimento de supercondutividade no intervalo de concentração de Ce compreendido entre $x = 0,10$ e $x = 0,20$ [2, 14, 59]. Uma observação precisa da Figura 2.3.1 revela que a curva T_{ci} em função de Ce possui a forma de um sino (conhecida como

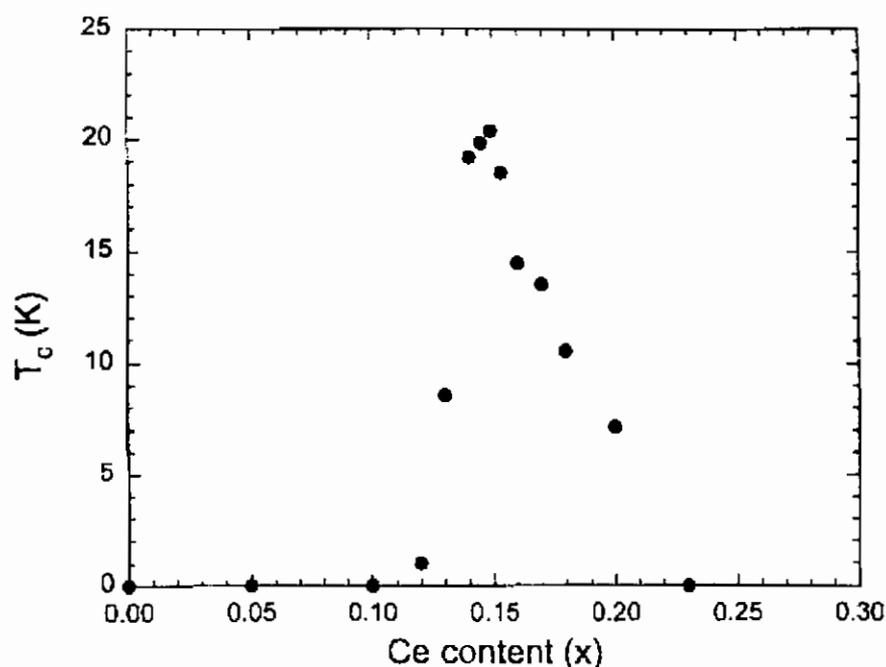


Figura 2.3.1 – Temperatura de transição supercondutora (T_c) em função da concentração de Ce em filmes finos de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,23$), obtidas a partir de medidas de magnetização ac.

“bell-shape”). Observa-se também que a temperatura crítica supercondutora é maximizada em $T_{ci} \approx 22$ K, ou seja, em uma concentração de Ce correspondente a $x \approx 0,15$. Na verdade, este resultado foi observado em diversas famílias dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 0,20$) [2, 7, 57]. Portanto, a concentração de Ce em torno de $x = 0,15$ é a que otimiza a temperatura crítica supercondutora T_{ci} nestes materiais. A temperatura crítica máxima que os compostos $\text{Ln}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) podem apresentar depende da natureza do lantanídeo (Ln) e é da ordem de $T_{ci} \approx 23$ K, quando $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ou Sm [8] e esta decresce para $T_{ci} \approx 13$ K quando o Ln é o Eu [8]. Nos compostos cujo o lantanídeo é $\text{Ln} = \text{Gd}$, não foram observadas propriedades supercondutoras até a presente data [58, 59].

Os compostos obtidos com a substituição parcial do lantanídeo (Ln) por

Th, como os compostos da série de $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; x \approx 0,15$), também apresentam supercondutividade [8, 60, 61]. Os compostos $\text{Pr}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Nd}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ apresentam as temperaturas críticas supercondutoras próximas dos compostos com Ce, em torno de $T_{ci} \approx 20$ K. Com a diminuição do raio iônico do lantanídeo, ou seja, em compostos onde $\text{Ln} = \text{Sm}$ e Eu , observa-se que as T_{ci} em amostras com Ce são significativamente mais altas do que as medidas em compostos com Th. No composto $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ a temperatura crítica supercondutora é da ordem de 2 K e no composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ não foi observada a supercondutividade. Ainda, nos compostos contendo Ce, observa-se que T_{ci} é praticamente o mesmo, em torno de $T_{ci} \approx 20$ K, para $\text{Ln} = \text{Nd}$ e Sm e decresce substancialmente para valores em torno de $T_{ci} \approx 13$ K para os compostos com $\text{Ln} = \text{Eu}$. Neste sentido, o decréscimo da temperatura crítica supercondutora com a substituição de Ce pelo Th em $\text{Sm}_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$) reflete um caso extremo, onde $T_{ci} \approx 20$ K para $\text{M} = \text{Ce}$ e apenas 2 K para $\text{M} = \text{Th}$. Tal decréscimo de T_{ci} em função da concentração de Th pode ser melhor observado, por exemplo na série $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,15$), preparada por E. A. Early e colaboradores [60], cujos resultados de T_{ci} em função da concentração de Th são reproduzidos na Figura 2.3.2. Nota-se desta Figura que T_{ci} assume valores de aproximadamente 20 K no composto $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e decresce quase que linearmente com o aumento da concentração de Th até $x \approx 0,13$. Com a substituição total de Ce por Th, ou seja, $x = 0,15$, a série assume o menor valor de $T_{ci} \approx 2$ K. Cabe salientar nestes resultados que, até o presente momento, não foi reportado na literatura nenhuma comunicação científica sobre a observação de supercondutividade nos compostos da série $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ [62].

A investigação da variação da temperatura crítica nos diversos compostos que pertencem a soluções sólidas do tipo $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$,

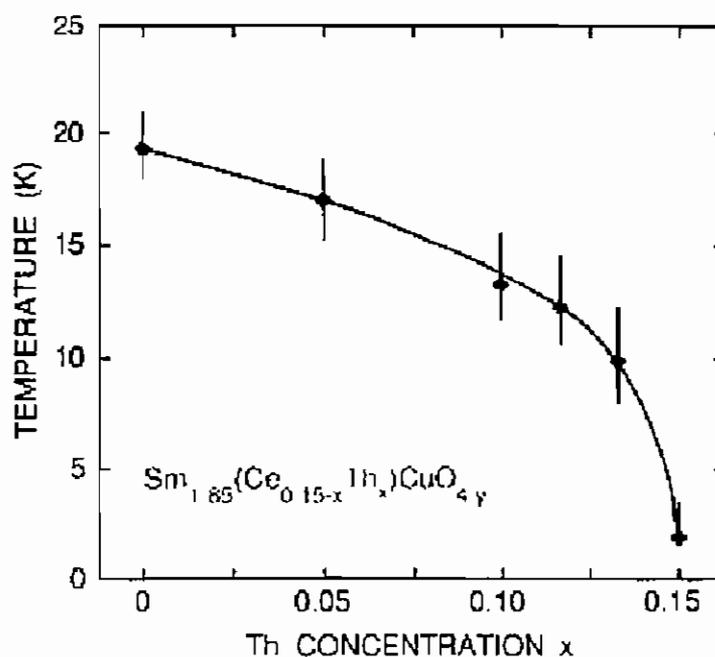


Figura 2.3.2 – Temperatura de transição supercondutora (T_c) em função da concentração de Th em $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) obtidas a partir de medidas de resistência elétrica.

onde Ln e Ln' são lantanídeos, também pode trazer informações importantes a respeito das variações das temperaturas críticas supercondutoras com o raio iônico do Ln. Como exemplo, podemos citar as soluções sólidas do tipo $\text{Nd}_{1.85-x}\text{La}_x\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,85$), $\text{Eu}_{1.85-x}\text{La}_x\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,85$), $\text{Nd}_{1.85-x}\text{La}_x\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,85$) e $\text{Nd}_{1.85-x}\text{Y}_x\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,85$) preparadas por E. Wang e colaboradores [2]. Estas soluções sólidas foram preparadas através da substituição de Nd ou Eu por La ou Y e a principal variável estudada é o raio iônico dos lantanídeos envolvidos. Nestas séries, a temperatura crítica supercondutora pode ser, de uma forma geral, otimizada em função da distância das ligações Cu–O como pode ser visto na Figura 2.3.3. Nota-se nestes resultados que T_{ci} atinge valores máximos e da ordem de aproximadamente 25 K em compostos cujos parâmetros de rede a estão próximos de $a \approx 3,95 \text{ \AA}$. Além disso, os resultados em questão revelam

que T_{ci} decresce significativamente quando a torna-se maior ou menor que este valor. Uma vez que o parâmetro de rede a corresponde ao dobro da distância de uma ligação Cu–O nos planos de CuO_2 , os autores concluem que T_{ci} assume valores máximos quando estas ligações correspondem a valores próximos de 1,975 Å.

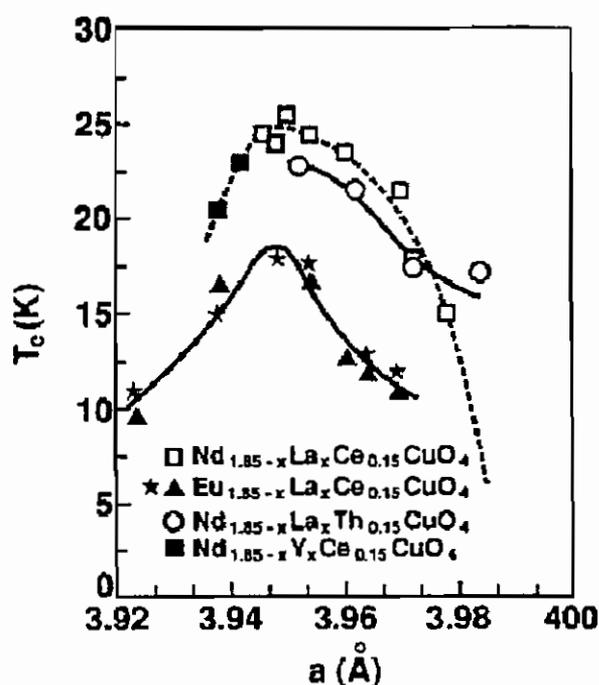


Figura 2.3.3 – Temperatura de transição supercondutora (T_c) em função do parâmetro de rede a das séries indicadas obtidas a partir de medidas de magnetização ac.

Um resultado das relações envolvendo substituições químicas, aspectos cristalográficos e supercondutividade foi obtido a partir de um estudo das soluções sólidas do tipo $(\text{Ln}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 1$) [64, 65]. Os compostos envolvendo íons Gd parecem ser importantes na discussão do aparecimento de supercondutividade nestas séries, uma vez que o momento magnético do íon livre é alto $S = 7/2$ e a coexistência entre magnetismo e supercondutividade é um assunto ainda em questão [63, 65]. Nestas séries, quando o lantanídeo (Ln) é substituído por Gd, a temperatura crítica supercondutora é suprimida até o seu desaparecimento total nas amostras com $x = 1$. Estes resultados confirmam, portanto, a ausência da

supercondutividade no composto $\text{Gd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

A constatação experimental da supressão da supercondutividade obtida através da substituição de Ln por elementos de raios iônicos menores e de igual valência foi obtida em séries de compostos do tipo $(\text{Nd}_{1-y}\text{Y}_y)_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-z}$ ($0 \leq x \leq 0,3$; $0 \leq y \leq 1$), onde foi feita a substituição de Nd por Y, de raio iônico menor [65]. Os autores associaram o desaparecimento da supercondutividade nestes compostos a um efeito eminentemente estérico e ocasionado pela crescente substituição de Nd por Y, uma vez que o Y possui um raio iônico ($r = 1,019 \text{ \AA}$) [20] muito menor do que o Nd ($r = 1,109 \text{ \AA}$) [20]. Este resultado, em acordo com os resultados das soluções sólidas mostrados na referência 2 e discutidos anteriormente, mostra que o desaparecimento de supercondutividade ocorre em compostos cujos parâmetros de rede a são muito menores do que $3,95 \text{ \AA}$. De fato, o desaparecimento de supercondutividade nesta série ocorre para o composto $(\text{Nd}_{0,7}\text{Y}_{0,3})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, que apresenta parâmetro de rede $a \approx 3,925 \text{ \AA}$. Ainda em relação a esta discussão envolvendo o tamanho das ligações Cu–O através do parâmetro de rede a , Kuklewicz e Markert [65] argumentaram que a supressão da supercondutividade nos compostos $\text{Gd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($a \approx 3,902 \text{ \AA}$) também deve ocorrer por motivos essencialmente estéricos, uma vez que o Gd tem raio iônico ($r = 1,053 \text{ \AA}$) comparável ao do Y ($r = 1,019 \text{ \AA}$), e não pelo caráter magnético do Gd. A questão estérica, ou mais especificamente, das ligações entre Cu e O pertencentes aos planos de CuO_2 , que podem ser variadas a partir da escolha dos elementos lantanídeos parece ser de extrema importância na análise dos compostos que apresentam supercondutividade. Esta questão será abordada com mais detalhes nas Seções subseqüentes e será um dos assuntos discutidos na presente tese.

Como mencionado anteriormente, a substituição do lantanídeo (Ln) por Ce nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; $0 \leq x \leq 0,20$) ou por Th nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm; $0 \leq x \leq 0,20$) não é uma

condição suficiente para o aparecimento da supercondutividade. A outra condição necessária para que estes materiais apresentem propriedades supercondutoras é um tratamento térmico adicional de redução para a retirada de oxigênio da estrutura [1, 2, 8]. A quantidade de oxigênio removida da estrutura neste processo é extremamente pequena, da ordem de $y \approx 0,02$ e que corresponde a aproximadamente 0,5 % dos átomos de oxigênio pertencentes à célula unitária [14, 15].

Uma vez que a detecção precisa de oxigênio removido da estrutura é extremamente difícil [14, 15], em geral, a concentração de oxigênio na estrutura é controlada através de parâmetros referentes ao tratamento térmico, como a temperatura de redução, tempo de tratamento, atmosfera ou taxa de resfriamento da amostra, etc [2, 14]. Embora a variação de oxigênio no material seja muito pequena, ela provoca alterações significativas nas suas propriedades físicas. A seguir, são discutidos alguns resultados que ilustram a importância da remoção ou não de oxigênio da estrutura T'.

Como primeiro exemplo, podemos citar a variação das propriedades supercondutoras em função da variação da temperatura de redução. Um estudo desta variação foi feito por Zhu e Manthiram [14], através das medidas de magnetização das amostras policristalinas de $\text{LaNd}_{1,88}\text{Ce}_{0,12}\text{CuO}_{4-y}$ reduzidas em diferentes temperaturas. Estas amostras foram sinterizadas a 1000 °C por 48 h, reduzidas em atmosfera de N_2 por 20 h em temperaturas compreendidas entre 875 e 1025 °C e em seguida resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente. O resultado mostrado na Figura 2.3.4 indica inicialmente que o material torna-se supercondutor quando o tratamento de redução é feito em temperaturas superiores a 900 °C. Nestas condições, a temperatura crítica supercondutora é otimizada nas amostras em que as temperaturas de redução estão no intervalo compreendido entre 975 e 1000 °C. Um decréscimo na temperatura crítica supercondutora foi observado

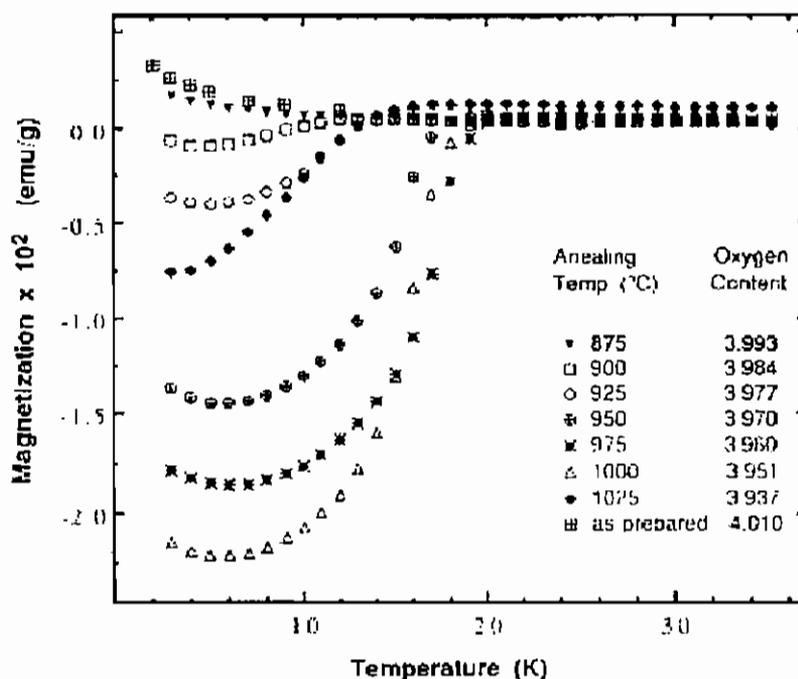


Figura 2.3.4 – Curvas de magnetização em função da temperatura do composto $\text{LaNd}_{1,88}\text{Ce}_{0,12}\text{CuO}_y$ para diferentes temperaturas de redução. São mostradas também as concentrações de oxigênio y das amostras após a redução nas temperaturas indicadas.

quando os materiais foram reduzidos em temperaturas acima de 1000 °C. Uma estimativa da quantidade de átomos de oxigênio móveis nestes materiais, obtida pelo método de titulação iodométrica, revelou que a variação de oxigênio entre a amostra preparada e a amostra reduzida é inferior a $y = 0,06$. Os resultados ainda revelam que a concentração de oxigênio removida da estrutura T' é menor nos compostos que apresentam maior concentração de Ce. Outro dado que parece ser importante é que a temperatura de redução que otimiza a temperatura crítica supercondutora depende da concentração de Ce e eventualmente do lantanídeo. Outros resultados apresentados na literatura descrevem comportamentos similares aos observados por Zhu e Manthiram [15].

Uma outra variável importante no tratamento térmico de redução é a taxa de resfriamento em que a amostra é submetida logo após o tratamento térmico feito em atmosfera redutora. Em relação a este ponto, E. Wang et al.

[2] mostraram de forma sistemática o efeito da taxa de resfriamento na temperatura crítica supercondutora de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. Foram feitas nas amostras policristalinas deste composto dois tratamentos térmicos: i) a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar por 14 h; e ii) em atmosfera de N_2 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h e variou-se a taxa de resfriamento: rápida, ou seja, em aproximadamente 2 h e lenta, em aproximadamente 8 h. O melhor resultado nas propriedades supercondutoras, ou mais especificamente na largura da transição supercondutora, da ordem de 4 K, foi obtido nas amostras em que após o primeiro tratamento térmico foram resfriadas lentamente e após o segundo tratamento térmico, de redução, resfriadas rapidamente.

A importância da remoção de oxigênio nas propriedades supercondutoras dos materiais $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) ficou provavelmente mais evidenciada com a descoberta de supercondutividade em temperaturas da ordem de $T_{ci} \approx 25\text{ K}$ em compostos $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ [66, 67], onde uma parcela dos átomos de oxigênio pertencentes à estrutura T' é substituída por átomos de F. Estes compostos, que não contêm Ce ou Th na estrutura, apresentam supercondutividade a partir da substituição de F por O numa proporção de $y \approx 0,20$. Embora não sejam conhecidos resultados cristalográficos conclusivos destes compostos, supõe-se que o F substitui o O em algum dos sítios de oxigênio pertencentes a estrutura T' : i) o sítio localizado no plano de CuO_2 ou O(1); ii) aquele pertencente ao plano de Nd_2O_2 ou O(2); iii) o da posição intersticial ou do sítio *4e* ou O(3). Existe uma grande controvérsia sobre o sítio em que o F é introduzido na estrutura T' [68, 69]. Alguns resultados de espectroscopia de emissão de raios X mostraram indícios de que o F substitui o O pertencente aos planos de Nd_2O_2 [68]. Há ainda outros resultados que levam a concluir que F ocupa as posições de O(3) [69]. Independentemente do sítio em questão, a substituição de F por O parece resultar na injeção de portadores de carga nos planos de CuO_2 [70], fato fundamental para o aparecimento de supercondutividade nesta família de

materiais.

Outro resultado experimental importante em relação à introdução de portadores de carga nos planos de CuO_2 foi apresentado por X. Q. Xu e colaboradores [17]. Este grupo preparou amostras de filmes relativamente finos (1000 Å) de $\text{Nd}_{1,78}\text{Ce}_{0,22}\text{CuO}_{4-y}$ que foram depositados a 800 °C, em vácuo, e resfriados até a temperatura ambiente em 2 h. Em seguida, estes filmes foram tratados em atmosfera de oxigênio em diferentes temperaturas, entre 650 °C e 800 °C, para a conseqüente produção de materiais com diferentes concentrações de oxigênio. As curvas de resistividade elétrica em função da temperatura destas amostras com diferentes concentrações de oxigênio são mostradas na Figura 2.3.5. Nesta Figura, observa-se que a resistividade elétrica no estado normal das amostras que contém menor concentração de oxigênio apresentam valores de várias ordens de grandeza menores do que as com maior quantidade de oxigênio. Conclui-se, então, a partir destes dados, que o oxigênio removido deve ser também responsável pela injeção de portadores de carga nos planos CuO_2 de forma direta ou indireta, ou seja, através da mudança de valência de Cu ou Ce, respectivamente [71–75]. Entretanto, um argumento similar ao descrito acima não pode ser usado nos compostos que contém Th, cuja a valência acredita-se ser +4 [76]. Neste caso é possível que os portadores sejam introduzidos diretamente nos planos de CuO_2 através da alteração provocada pela mudança de valência do Cu devido ao processo de redução.

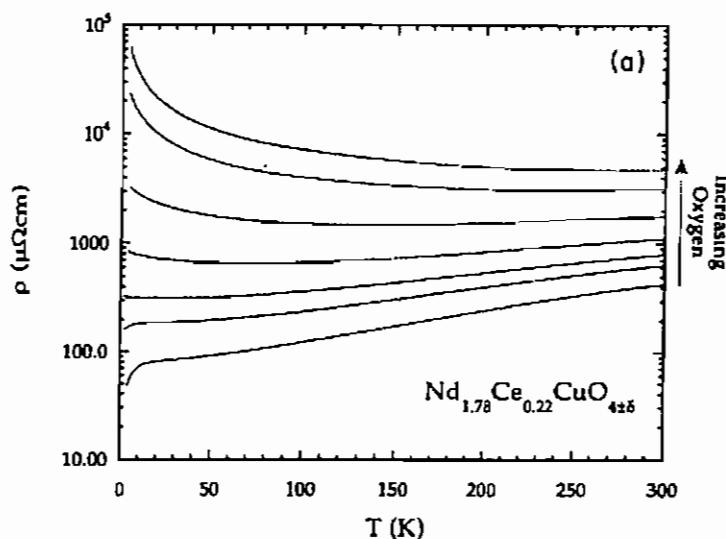


Figura 2.3.5 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura do composto $\text{Nd}_{1,78}\text{Ce}_{0,22}\text{CuO}_{4-y}$ contendo diferentes concentrações de oxigênio.

3.2. Propriedades de transporte

Como foi mencionado diversas vezes neste Capítulo, o aparecimento da supercondutividade nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) depende da substituição do lantanídeo (Ln) por um elemento tetravalente, como Ce ou Th, e da retirada de uma pequena parcela de oxigênio destes materiais. Estas duas etapas promovem a introdução de portadores de carga nos planos de CuO_2 . Embora o aparecimento da supercondutividade possa ser facilmente detectado através de um parâmetro macroscópico, como por exemplo, a temperatura crítica supercondutora (T_{ci}), as medidas de transporte e magnetização trazem informações importantes a respeito das propriedades supercondutoras nestes materiais. Nesta Seção, as propriedades macroscópicas supercondutoras serão brevemente analisadas através dos resultados obtidos das medidas de resistência elétrica $R(T)$ e magnetização $M(T)$ em diversos materiais dessa família de óxidos.

Em relação às curvas de resistência elétrica em função da temperatura, a Figura 2.3.6, revela um decréscimo na magnitude de $R(T)$ em função do aumento da concentração de Ce no estado normal. Este decréscimo foi

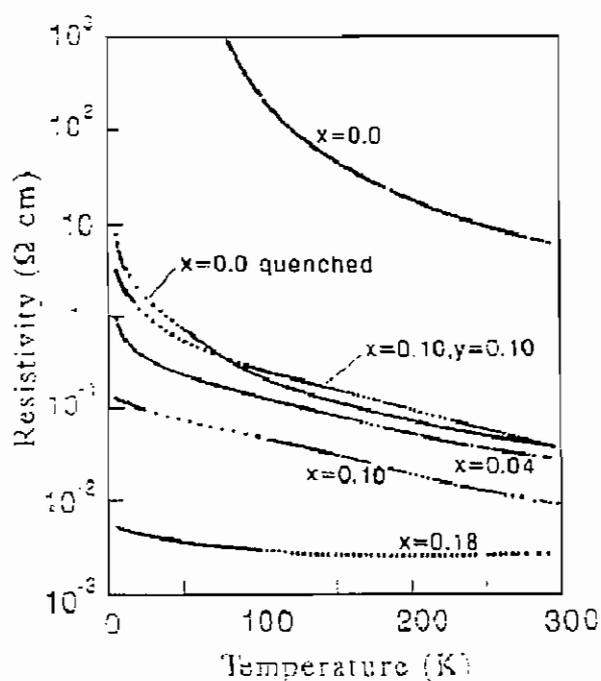


Figura 2.3.6 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura dos compostos $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) com diferentes concentrações de Ce e $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0,10, y = 0,10$).

atribuído a introdução de portadores de carga nos planos de CuO_2 , tornando o material mais metálico [1]. Estas curvas medidas em amostras policristalinas mostram um aumento da resistividade elétrica com o decréscimo da temperatura. Este comportamento é análogo ao de um material semicondutor. Ainda, as amostras com a concentração de Ce, $x \approx 0,15$, quando reduzidas apresentam supercondutividade através de uma queda abrupta na resistividade elétrica (não mostrada na Figura). É importante mencionar neste momento que as curvas de resistência elétrica dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) apresentam comportamentos completamente diferentes para materiais monocristalinos e policristalinos. Antes de discutir-se os resultados de resistência elétrica em um material monocristalino é importante frisar aqui que estes não são fáceis de serem crescidos [4, 5]. Os monocristais destes compostos possuem forma de placas lamelares com dimensões muito reduzidas, tipicamente 2–3 mm de diâmetro

na direção correspondente ao plano cristalográfico $a-b$ e nunca maiores que 0,05 mm de espessura na direção correspondente ao eixo cristalográfico c [4, 5]. A identificação da orientação dos eixos cristalográficos $a-b$ do monocristal tem sido feita, por exemplo, através da difração de elétrons em um microscópio eletrônico de transmissão de alta energia [49, 51]. Além disso, a dificuldade encontrada na realização das medidas de resistência elétrica está na colocação de contatos elétricos nesses monocristais.

Há poucos dados referentes a medidas de resistência elétrica $R(T)$ em função da temperatura em monocristais desses materiais quando comparado com outros óxidos supercondutores de base Cu [77]. Dentre estes poucos resultados, observa-se que $R(T)$ na direção paralela ao plano cristalográfico $a-b$, ou aos planos de CuO_2 , no estado normal, apresenta um comportamento metálico, ou seja, um decréscimo monotônico da resistência elétrica com o decréscimo da temperatura [78]. Na direção perpendicular aos planos de CuO_2 , o comportamento é também metálico, mas com valor de resistência elétrica de 6000 a 10000 vezes maior que o valor na direção $a-b$ [78]. Esta diferença é uma constatação experimental do caráter anisotrópico do material que pode ser considerado, na direção cristalográfica c , como sendo constituído de planos condutores (CuO_2) separados por planos isolantes de Ln_2O_2 [1]. A dependência da resistência elétrica com a temperatura na direção paralela aos planos de CuO_2 é quadrática [79], indicando uma forte interação do tipo elétron-elétron [79]. Este comportamento é diferente do encontrado nos materiais monocristalinos dos compostos de base Cu, cujos portadores são lacunas como o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e os compostos pertencentes ao sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. Nestes materiais, a resistência elétrica também decresce com o decréscimo da temperatura, mas esta dependência com a temperatura é linear e sugere uma interação do tipo elétron-fônon [80].

As medidas de efeito Hall em monocristais de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x \approx 0,15$) revelaram que os portadores de carga elétrica não são apenas os

elétrons, mas observou-se também a presença de portadores positivos de carga, ou lacunas. Suscitou-se então a dúvida de quais portadores de carga seriam responsáveis pela condução elétrica nestes compostos: lacunas ou elétrons [81]. Uma investigação posterior e similar à feita na referência 82, realizada em filmes finos de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ crescidos epitaxialmente a direção do plano cristalográfico $a-b$, indicou uma possível coexistência de duas bandas nestes materiais: uma de portadores do tipo elétrons e outra do tipo lacunas [81, 82]. Portanto, a partir desses resultados o nome dado a esses materiais de supercondutores óxidos dopados com elétrons deveria ser, a priori, revisto.

Se o comportamento de $R(T)$ em monocristais é metálico e aparentemente convencional, o mesmo não pode ser dito sobre o comportamento das curvas de resistividade elétrica nas amostras policristalinas de $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$). Em geral, as curvas de $R(T)$ em amostras policristalinas são bem diferentes das observadas nas amostras monocristalinas e $R(T)$ apresenta um crescimento monotônico com o decréscimo da temperatura, até $T \approx T_{ci}$, onde $R(T)$ eventualmente experimenta o estado de resistência zero, através de uma transição larga, de até 10 K.

Uma outra característica encontrada na maioria das amostras policristalinas desses materiais é que a resistência elétrica, abaixo de T_{ci} , não decresce de forma monotônica com o decréscimo da temperatura. Diferentemente do comportamento em monocristais, a magnitude de $R(T)$ experimenta duas quedas até atingir o estado de resistência zero. Esta característica foi denominada de dupla transição resistiva supercondutora [83]. Com o decréscimo da temperatura, abaixo de uma temperatura denominada T_{ci} , observa-se inicialmente uma queda parcial na magnitude da resistência elétrica. Com o decréscimo da temperatura, $R(T)$ permanece constante e mostra um "plateau" com $R(T)$ constante em uma larga faixa de

temperatura. Em seguida, abaixo de uma segunda temperatura denominada T_{cj} , a resistência elétrica experimenta a segunda queda até que o estado de resistência zero é atingido. Um exemplo desta chamada dupla transição resistiva supercondutora pode ser observado na Figura 2.3.7, que mostra a resistividade elétrica dos compostos policristalinos $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0,15 \leq x \leq 0,18$) em função da temperatura ($4,2 \leq T \leq 30$ K) [3]. Nesta Figura observa-se claramente a presença das duas transições, ocorrendo em T_{ci} e T_{cj} . A primeira transição que ocorre em torno de $T_{ci} \approx 20$ K, foi atribuída ao desenvolvimento de supercondutividade em regiões isoladas do material, sendo a fração volumétrica supercondutora dessas regiões menor que a necessária para a percolação em três dimensões. A segunda transição, ocorrendo em temperaturas denominadas de T_{cj} , abaixo da qual a resistência elétrica do material eventualmente experimenta o estado de resistência zero, é devida ao acoplamento do tipo Josephson. Abaixo de T_{cj} as regiões supercondutoras do material começam a acoplar-se através de efeito Josephson e um estado coerente é eventualmente observado. Estes resultados confirmam o caráter granular desses materiais na forma policristalina. Para a melhor compreensão deste sistema, será descrito a seguir, um modelo simples que tem sido adotado para a interpretação dos resultados de transporte em sistemas granulares.

3.3. Modelo granular

Para a interpretação do aparecimento de duas transições em uma curva $R(T)$, vamos inicialmente considerar o material no estado normal. Foi discutido anteriormente que os compostos $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) são tipicamente isolantes e antiferromagnetos. A substituição parcial do Ln por Ce ou Th resulta em um decréscimo na resistividade elétrica do material e este comportamento foi atribuído à introdução de portadores de carga no sistema, ou mais especificamente nos planos de CuO_2 . Entretanto, as amostras

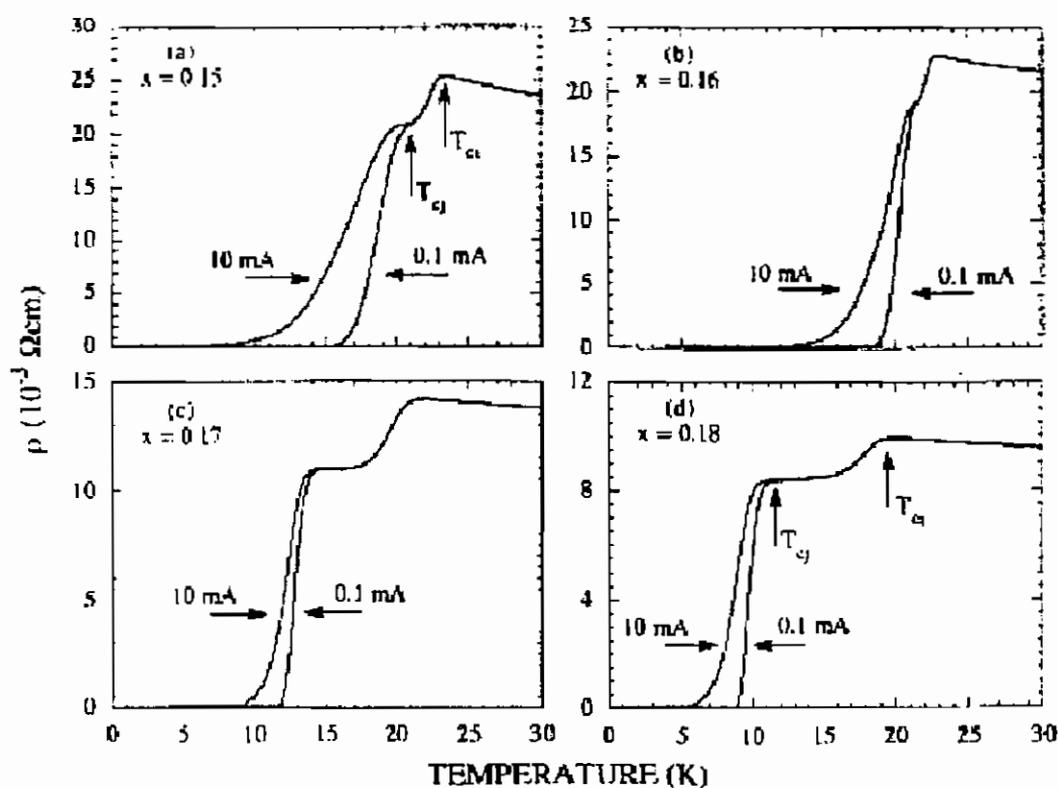


Figura 2.3.7 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura de amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, (a) $x = 0,15$, (b) $x = 0,16$, (c) $x = 0,17$ e (d) $x = 0,18$ obtidas a partir de precursor sol-gel.

policristalinas não revelam comportamento do tipo metálico. Isto sugere que a substituição de Ln por Ce ou Th altera as propriedades do material, mas não é suficiente para conduzi-lo ao estado metálico. O comportamento de $R(T)$ do tipo semiconductor em temperaturas acima de T_{ci} sugere que os contornos de grãos devem determinar o comportamento de $R(T)$ em altas temperaturas e/ou que o material é composto de duas fases muito parecidas do ponto de vista cristalográfico, mas bem diferentes sob o ponto de vista de suas propriedades de transporte: uma essencialmente isolante e outra metálica. Desta forma, o processo de condução em altas temperaturas seria dado pelo "hopping" de portadores entre as regiões metálicas do material.

Ainda, parece importante salientar que a supercondutividade nesses compostos é observada após um processo de redução onde apenas 0,02 dos

átomos de oxigênio do material são removidos. Isto sugere fortemente que as propriedades supercondutoras devem ser criadas em regiões próximas desses sítios onde os átomos de oxigênio são removidos [3]. Uma vez que a parcela de oxigênio removido é pequena, acredita-se que as regiões geradoras das propriedades supercondutoras sejam identificadas com regiões metálicas no estado normal. O fato é que a proporção volumétrica dessas regiões, metálicas no estado normal e supercondutoras abaixo de T_{ci} , deve ser menor que o limite de percolação em três dimensões (entre aproximadamente 15 a 30 % em volume) [3].

Dentro deste contexto, amostras policristalinas desses materiais no limite de baixas temperaturas podem ser vistas como ilhas ou regiões supercondutoras embutidas em uma matriz isolante, ou seja, uma estrutura similar a um compósito e do tipo granular, onde essas ilhas ou regiões são frações dos grãos que compõem o material. Assim sendo, as propriedades de transporte desses materiais policristalinos podem ser entendidas da seguinte forma. Em altas temperaturas, o material é composto de ilhas metálicas embutidas em uma matriz isolante. O processo de condução nesse regime ocorre através de "hopping" dos elétrons através dessas ilhas ou regiões metálicas. Dessa forma, $R(T)$ aumenta com o decréscimo da temperatura, de forma análoga a um processo do tipo ativação em semicondutores. Obviamente, o comportamento específico de $R(T)$ nesse regime depende de diversos fatores referentes ao material em questão. Espera-se, por exemplo, que a magnitude de $R(T)$ dependa da morfologia do material, da fração volumétrica da fase metálica, etc.

O decréscimo da temperatura através de T_{ci} nesses materiais leva ao aparecimento de supercondutividade nas regiões outrora metálicas do compósito. Sendo assim, estas regiões experimentam o estado de resistência elétrica zero e a resistência do compósito como um todo decresce nesta temperatura (veja Figura 2.3.7). Uma vez que a fração volumétrica

supercondutora é menor que o limite de percolação, isto quer dizer que essas regiões não se tocam uma com as outras e o estado de resistência zero não é atingido. Então, abaixo de T_{ci} , o material pode ser visualizado como sendo formado de ilhas ou regiões supercondutoras isoladas em uma matriz isolante. Nessa configuração, o material apresenta um notável "plateau" nas curvas $R(T)$, o que é característico de um composto supercondutor com fração volumétrica supercondutora abaixo do limite de percolação. Com o decréscimo da temperatura, essas regiões ou ilhas supercondutoras acoplam-se umas às outras via acoplamento do tipo Josephson e o estado de resistência zero é freqüentemente observado.

REFERÊNCIAS

- [1] Y. Tokura, H. Takagi e S. Uchida, *Nature* **337**, 345 (1989).
- [2] E. Wang, J. M. Tarascon, L. H. Greene e G. W. Hull, *Phys. Rev. B* **41**, 6582 (1990).
- [3] R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Stroud e M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **50**, 10080 (1994).
- [4] J. L. Peng, Z. Y. Li e R. L. Greene, *Physica C* **177**, 79 (1991).
- [5] Y. Dalichaouch, M. C. de Andrade e M. B. Maple, *Physica C* **218**, 309 (1993).
- [6] M. A. Crusellas, J. Fontcuberta, S. Piñol, J. Beille e T. Grenet, *Physica C* **209**, 537 (1993).
- [7] Y. T. Zhu e A. Manthiram, *Phys. Rev. B* **49**, 6293 (1994).
- [8] J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjorholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman e M. B. Maple, *Physica C* **158**, 178 (1989).
- [9] R. J. Cava, H. Takagi, R. M. Fleming, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. P. Bordet, M. Marezio, B. Batlogg e L. W. Rupp Jr. *Physica C* **199**, 65 (1992).
- [10] K. Oka e H. Unoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L 937 (1989).
- [11] K. Oka e H. Unoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L 909 (1990).
- [12] J. L. Jorda e M. Th. Saugier Cohen-Adad, *J. Less Common Metals* **171**, 127 (1991).
- [13] R. F. Jardim, L. Ben-Dor e M. B. Maple, *J. Alloys Compounds* **199**, 105 (1993).
- [14] Y. T. Zhu e A. Manthiram, *Physica C* **224**, 256 (1994).
- [15] T. Kawashima e E. Takayama - Muromachi, *Physica C* **219**, 389 (1994).

- [16] C. Geibel, A. Vierling, P. V. Aken, R. Eichert, A. Grauel, M. Rau, S. Horn, G. Weber e F. Steglich, *Physica C* **185–189**, 591 (1991).
- [17] X. Q. Xu, S. N. Mao, Wu Jiang, J. L. Peng, e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **53**, 871 (1996).
- [18] P. W. Klamut, *J. Alloys Compounds* **194**, L5 (1993).
- [19] H. R. Amrani Idrissi, G. Peraudeau, R. Berjoan, S. Piñol, J. Fontcuberta e X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol.* **9**, 805 (1996).
- [20] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [21] Y. Y. Xue, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. K. Tao, Y. Y. Sun, Z. J. Huang, L. Gao e C. W. Chu, *Physica C* **165**, 357 (1990).
- [22] Y. Tokura, A. Fujimori, H. Matsubara, H. Watabe, H. Takagi, S. Uchida, M. Sakai, H. Ikeda, S. Okuda e S. Tanaka, *Phys. Rev. B* **39**, 9704 (1989).
- [23] Y. Tokura, *Physica C* **185–189**, 174 (1991).
- [24] J-S. Zhou, J. B. Goodenough, H. Sato e M. Naito, *Phys. Rev. B* **59**, 3827 (1999).
- [25] H. Muller-Buschbaum e W. Wollschlager, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **414**, 76 (1975).
- [26] I. Mangelschots, N. H. Andersen, B. Lebech, A. Wisniewski e C. S. Jacobsen, *Physica C* **203**, 369 (1992).
- [27] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **49**, 15322 (1994).
- [28] A. J. Schultz, J. D. Jorgensen, J. L. Peng e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **53**, 5157 (1996).
- [29] I. P. Makarova, V. I. Simonov, M. K. Blomberg e M. J. Merisalo, *Acta Cryst. B* **52**, 93 (1996).
- [30] T. Kajitani, K. Hiraga, S. Hosoya, T. Fukuda, K. Oh-Ishi e Y. Syono, *Physica C* **178**, 397 (1991).

- [31] G. H. Kwei, S-W. Cheong, Z. Fisk, F. H. Garzon, J. A. Goldstone e J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **40**, 9370 (1989).
- [32] E. F. Paulus, I. Yehia, H. Fuess, J. Rodriguez, T. Vogt, J. Strobel, M. Klauda e G. Saemann-Ischenko, *Solid State Commun.* **73**, 791 (1990).
- [33] F. Izumi, Y. Matsui, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura e H. Asano, *Physica C* **158**, 433 (1989).
- [34] P. Allenspach, S-W. Cheong, A. Dommann, P. Fischer, Z. Fisk, A. Furrer, H. R. Ott e B. Rupp, *Z. Phys. B – Condensed Matter* **77**, 185 (1989).
- [35] T. Kamiyama, F. Izumi, H. Takahashi, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, H. Shaked, T. O. Mason e M. Seabaugh, *Physica C* **229**, 377 (1994).
- [36] P. Vigoureux, M. Braden, A. Gukasov, W. Paulus, P. Bourges, A. Cousson, D. Petitgrand, J. P. Lauriat, M. Meven, S. N. Barilo, D. I. Zhigunov, P. Adelman e G. Heger, *Physica C* **273**, 239 (1997).
- [37] M. Braden, W. Paulus, A. Cousson, P. Vigoureux, G. Heger, A. Goukassov, P. Bourges e D. Petitgrand, *Europhys. Lett.* **25**, 625 (1994).
- [38] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, D. Chateigner, J. Chenavas, Th. Fournier, J. L. Hodeau, M. Marezio, M. Perroux, G. Thomas e A. Varela, *Physica C* **185–189**, 539 (1991).
- [39] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, D. Chateigner, J. Chenavas, Th. Fournier, J. L. Hodeau, M. Marezio, M. Perroux, G. Thomas e A. Varela, *Physica C* **193**, 178 (1992).
- [40] J. D. Jorgensen, P. G. Radaelli, H. Shaked, J. L. Wagner, B. A. Hunter, J. F. Mitchell, R. L. Hitterman e D. G. Hinks, *J. Supercond.* **7**, 145 (1994).
- [41] M. Marezio, *Acta Cryst. A* **47**, 640 (1991).
- [42] P. H. Hor, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, Y. C. Tao, Z. J. Huang, W. Rabalais e C. W. Chu, *Physica C* **159**, 629 (1989).

- [43] H. Takagi, S. Uchida e Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989).
- [44] S. J. L. Billinge e T. Egami, *Phys. Rev. B* **47**, 14386 (1993).
- [45] P. Ghina, G. Spinolo, A. Filipponi, A. V. Chadwick e P. Hanmer, *Physica C* **246**, 345 (1995).
- [46] P. Ghina, G. Spinolo, M. Scavini, U. Anselmi Tamburini e A. V. Chadwick, *Physica C* **253**, 147 (1995).
- [47] H. Yamamoto, M. Naito e H. Sato, *Phys. Rev. B* **56**, 2852 (1997).
- [48] R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Straud e M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **50**, 10080 (1994).
- [49] F. Izumi, Y. Matsui, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura e H. Asano, *Physica C* **158**, 433 (1989).
- [50] T. Williams, Y. Maeno, I. Mangelschots, A. Reller e G. Bednorz, *Physica C* **161**, 331 (1989).
- [51] C. H. Chen, D. J. Werder, A. C. W. P. James, D. W. Murphy, S. Zahurak, R. M. Fleming, B. Batlogg e L. F. Schneemeyer, *Physica C* **160**, 375 (1989).
- [52] D. J. Li, J. P. Zhang e L. D. Marks, *Physica C* **168**, 617 (1990).
- [53] Y. Matsui, S. Takekawa, S. Horiuchi e A. Umezono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L 1873 (1988).
- [54] R. M. Fleming, S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, R. B. VanDover, R. J. Cava, P. M. March, J. V. Waszczak, S. H. Glarum e S. M. Zahurak, *Physica C* **173**, 37 (1991).
- [55] J. L. Peng, E. Maiser, T. Venkatesan, R. L. Greene e G. Czjzek, *Phys. Rev. B* **55**, R6145 (1997).
- [56] J. B. Goodenough, *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 26 (1990).
- [57] O. G. Singh, B. D. Padalia, O. Prakash, K. Suba, A. V. Narlikar e L. C. Gupta, *Physica C* **219**, 156 (1994).

- [58] C. L. Seaman, N. Y. Ayoub, T. Bjornholm, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, P. K. Tsai e M. B. Maple, *Physica C* **159**, 391 (1989).
- [59] A. Manthiram e Y. T. Zhu, *Physica C* **226**, 165 (1994).
- [60] E. A. Early, N. Y. Ayoub, J. Beille, J. T. Markert e M. B. Maple, *Physica C* **160**, 320 (1989).
- [61] J. T. Markert, J. Beille, J. J. Neumeier, E. A. Early, C. L. Seaman, T. Moran e M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 80 (1990).
- [62] H. A. Blackstead, J. D. Dow e M. Lehmann, *Solid State Commun.* **107**, 323 (1998).
- [63] C. Lin, G. Lu, Z. Liu e Y. Zhang, *Solid State Commun.* **84**, 721 (1992).
- [64] T. H. Meen, H. D. Yang, W. J. Huang, Y. C. Chen, W. H. Lee, J. H. Shieh e H. C. Ku, *Physica C* **260**, 117 (1996).
- [65] C. E. Kuklewicz e J. T. Markert, *Physica C* **253**, 308 (1995).
- [66] A. C. W. P. James, S. M. Zahurak e D. W. Murphy, *Nature* **338**, 240 (1989).
- [67] J. Sugiyama, Y. Ojima, T. Takata, K. Sakuyama e H. Yamauchi, *Physica C* **173**, 103 (1991).
- [68] S. M. Butorin, V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, S. M. Chshnitsky, S. A. Lebedev e E. F. Kukovitzkii, *Phys. Rev. B* **47**, 9035 (1993).
- [69] F. C. Fritschij, H. B. Brom, L. J. de Jongh, A. Tighezza, J. L. Rehspringer e M. Drillon, *Physica C* **272**, 220 (1996).
- [70] M. Alexander, H. Romberg, N. Nucker, P. Adelman e J. Fink, *Phys. Rev. B* **43**, 333 (1991).
- [71] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, K. Oh-ishi, Y. Shono, M. Tachiki, *Phys. Rev. B* **42**, 4263 (1990).

- [72] Y. Hwu, M. Marsi, A. Terrasi, D. Rioux, Y. Chang, J. T. McKinley, M. Onellion, G. Margaritondo, M. Capozzi, C. Quaresima, A. Campo, C. Ottaviani, P. Perfetti, N. G. Stroffel e E. Wang, *Phys. Rev. B* **43**, 3678 (1991).
- [73] G. Liang, Y. Guo, D. Badresingh, W. Xu, Y. Tang, M. Croft, J. Chen, A. Sahiner, Beom-hoan O e J. T. Markert, *Phys. Rev. B* **51**, 1258 (1995).
- [74] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, G. Liang e M. Croft, *Nature* **337**, 720 (1989).
- [75] A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **42**, 325 (1990).
- [76] T. C. Huang, E. Moran, A. I. Nazzal, J. B. Torrance e P. W. Wang, *Physica C* **159**, 625 (1989).
- [77] C. P. Poole Jr., H. A. Farach e R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic, San Diego, 1995.
- [78] Y. Hidaka e M. Suzuki, *Nature (London)* **338**, 635 (1989).
- [79] C. C. Tsuei, A. Gupta e G. Koren, *Physica C* **161**, 415 (1989).
- [80] W. E. Lawrence e E. J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **6**, 4466 (1972).
- [81] Z. Z. Wang, T. R. Chien, N. P. Ong, J. M. Tarascon e E. Wang, *Phys. Rev. B* **43**, 3020 (1991).
- [82] Wu Jiang, S. N. Mao, X. X. Xi, X. Jiang, J. L. Peng, T. Venkatesan, C. J. Lobb e R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1291 (1994).
- [83] E. A. Early, C. C. Almasan, R. F. Jardim e M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, 433 (1993).

CAPÍTULO III

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Preparação dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0 \leq x \leq 0,18$)

A obtenção dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0 \leq x \leq 0,18$) depende essencialmente da substituição do lantanídeo (Ln) por Ce ou Th na estrutura T'. Na produção de amostras pelo método convencional, que consiste da mistura estequiométrica dos óxidos simples do lantanídeo (Ln), Ce ou Th e Cu, a substituição de Ln por Ce ou Th só ocorre com um tratamento térmico feito acima da temperatura eutética, ou seja, após um tratamento de sinterização assistido por uma fase líquida [1]. Outra limitação na substituição do Ln por Ce ou Th é o baixo limite de solubilidade do Ce ou Th nestes compostos, que depende do lantanídeo (Ln), e que varia de $x \approx 0,20$ para $\text{Ln} = \text{Nd}$ a $x \approx 0,15$ para $\text{Ln} = \text{Gd}$ [2]. O processo sol-gel, que consiste de um método de preparação do precursor destes materiais por via úmida, permite a obtenção do material de forma mais homogênea, com a substituição efetiva do Ce na estrutura T', com tratamentos térmicos abaixo da temperatura eutética [3]. Na presente tese os compostos policristalinos estudados $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$; $\text{M} = \text{Ce, Th}$; $0 \leq x \leq 0,18$) foram preparados por processo sol-gel. O procedimento básico consiste em dissolver os reagentes, em geral nitratos, em água para se obter uma solução de íons metálicos em suspensão. A esta solução adiciona-se etileno glicol e ácido cítrico. Após constante aquecimento e agitação magnética, observa-se a evaporação de água e o desprendimento de um gás de coloração marrom que é identificado como o NO_2 . Logo em seguida, ocorre a formação de um gel. Este gel, ao ser aquecido, reage quimicamente formando

um pó de granulação muito fina. Este pó, chamado de precursor sol-gel, é tratado termicamente até a substituição efetiva do Ln por Ce ou Th na estrutura T'. A vantagem deste método em relação ao pó obtido pelo método convencional, por sinterização assistida por uma fase líquida, é que o produto obtido é muito mais homogêneo, com a substituição efetiva do Ln por Ce na estrutura [3]. A seguir, será descrita com detalhes a preparação das amostras das séries $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Sm, Eu; $0 \leq x \leq 0,18$) estudadas neste trabalho.

1.1. Preparação das amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

As amostras policristalinas de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) foram preparadas através de processo sol-gel. Descrevemos a seguir a título de exemplo, o procedimento detalhado para a obtenção do pó de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. Os compostos de outras composições ($x = 0$, $x = 0,05$, $x = 0,10$ e $x = 0,18$) foram preparados seguindo o mesmo procedimento.

Os reagentes utilizados (Johnson-Matthey) para a preparação de 5,0 g de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ estão listados na Tabela 3.1.1.

O óxido simples Eu_2O_3 foi dissolvido em 75 ml de água e 10 ml de HNO_3 (65 %) em um béquer sobre uma chapa aquecedora (Hotlab II, Nalgon) a $T \approx 50$ °C sob agitação magnética. Após a completa dissolução de Eu_2O_3 na solução, os reagentes $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados e dissolvidos na mesma solução. Em seguida, etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foram adicionados à mistura. Para N moles de reagentes adicionados, foram misturados 30 a 40 vezes N moles de etileno glicol e 1,5 a 2 vezes N moles de ácido cítrico. A solução resultante, de coloração azul, foi aquecida a $T \approx 100$ °C sob agitação magnética. Durante este processo, houve evaporação de água e observou-se o desprendimento de vapor de coloração

marrom, característico do gás NO_2 . Com o contínuo aquecimento, houve a condensação da mistura, transformando-se em um gel de coloração verde. O produto foi transferido para um cadinho de alumina e procedeu-se a mais um aquecimento a $T \approx 150 \text{ }^\circ\text{C}$. Quando o produto secou completamente, houve o aparecimento de pequenos focos incandescentes, característico de ignição espontânea da mistura. Estes focos espalharam-se pela amostra até queimar completamente a mistura formada, em aproximadamente 2 h, resultando em um pó fino de coloração marrom escura. Este pó foi tratado termicamente em barca de alumina em um forno mufla (modelo 51333, Lindberg) com controlador programável (modelo 818, Lindberg) às temperaturas de 300, 500, 700 e 950 $^\circ\text{C}$ por 22 h em ar.

Tabela 3.1.1 – Reagentes utilizados na preparação de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

reagente	quantidade	moles
Eu_2O_3 (pureza 99,9 %)	3,7774 g	$1,0734 \cdot 10^{-2}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (pureza 99,5 %)	0,9542 g	$1,7406 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (pureza 99,999 %)	2,8035 g	$1,1604 \cdot 10^{-2}$
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	10,0 g	$4,80 \cdot 10^{-2}$
Etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (título: 99 %, 1,11 kg/l)	55 ml	$9,83 \cdot 10^{-1}$

Moagens intermediárias em um almofariz de ágata foram feitas entre cada tratamento térmico. Foram feitos ainda, tratamentos térmicos adicionais a 980 $^\circ\text{C}$ em ar por 48 h. Os pós resultantes foram prensados em uma prensa manual na forma de pastilhas de aproximadamente 12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. As pastilhas foram sinterizadas a 980 $^\circ\text{C}$ em ar por 48 h. Em seguida, as pastilhas foram cortadas em forma de paralelepípedos de

aproximadamente $2 \times 2 \times 8 \text{ mm}^3$ utilizando uma serra diamantada de baixa velocidade (ISOMET, Buehler). Todas as amostras foram reduzidas em fluxo de argônio (Air Liquid, 99,999%) a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, em um forno tubular (modelo 55035A, Lindberg) com controlador programável (modelo 847), seguido de um resfriamento rápido, com queda de temperatura para $T \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$, em aproximadamente 2 h. As amostras foram divididas em três séries e passaram por tratamentos térmicos diferenciados: em ar, fluxo de argônio e fluxo de oxigênio, como esquematizado na Figura 3.1.1.

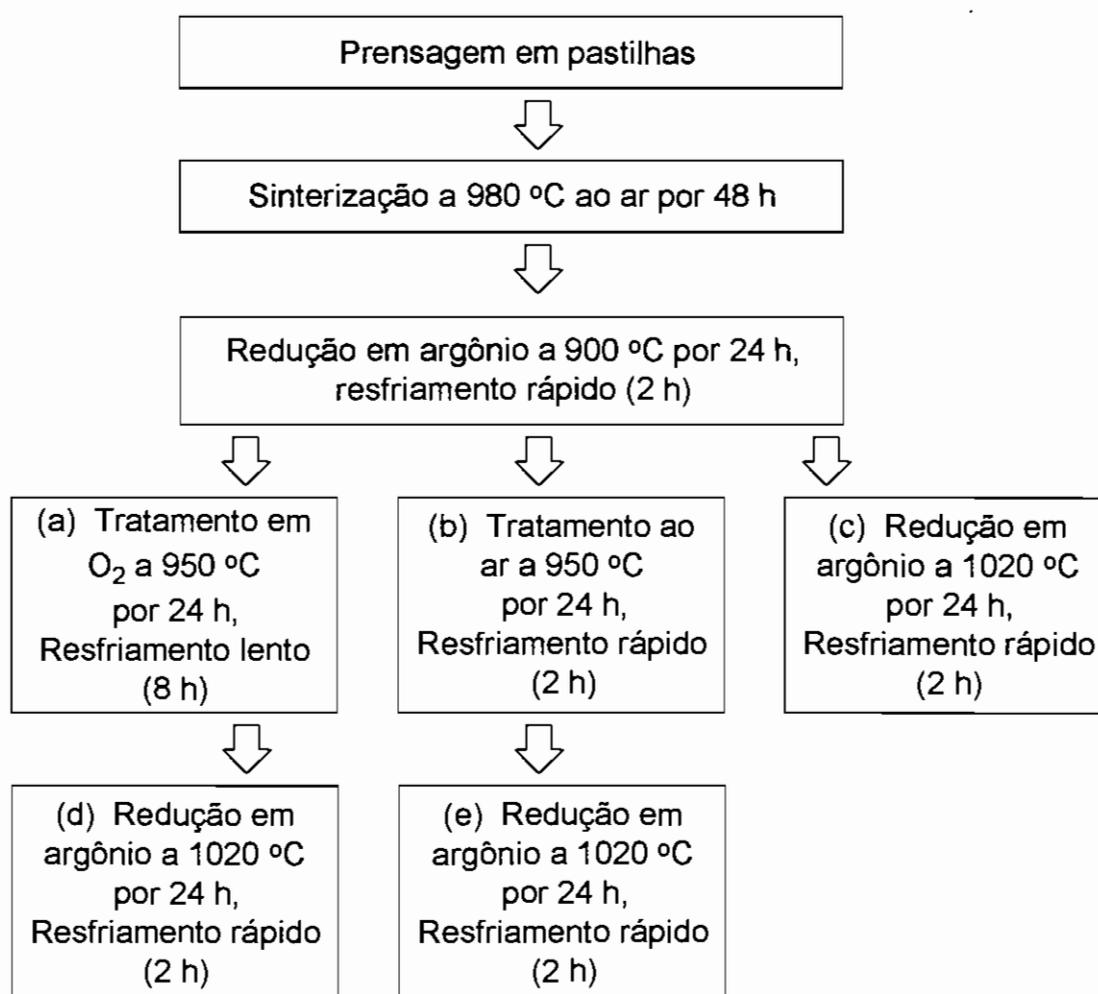


Figura 3.1.1 – Tratamentos térmicos feitos nas pastilhas de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

1.2. Preparação das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

As amostras policristalinas de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) também foram preparadas através do processo sol-gel, usando-se os reagentes

$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Descrevemos a seguir, a título de exemplo, o procedimento para a preparação de $(\text{Sm}_{0,6}\text{Eu}_{0,4})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. A preparação de compostos de outras composições ($x = 0$; $x = 0,2$; $x = 0,6$; $x = 0,8$ e $x = 1,0$) foi análogo ao do composto com a estequiometria $x = 0,4$. Os reagentes utilizados na preparação de 3,0 g da fase desejada estão mostrados na Tabela 3.1.2.

Tabela 3.1.2 – Reagentes utilizados na preparação de $(\text{Sm}_{0,6}\text{Eu}_{0,4})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

reagente	quantidade	moles
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureza 99,9%)	3,449 g	$7,760 \cdot 10^{-3}$
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureza 99,9%)	2,308 g	$5,173 \cdot 10^{-3}$
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (pureza 99,5%)	0,5749 g	$1,048 \cdot 10^{-3}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureza 99,999%)	2,067 g	$6,991 \cdot 10^{-3}$
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	6,5 g	$3,10 \cdot 10^{-2}$
Etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (título: 99 %, 1,11 kg/l)	35 ml	$6,26 \cdot 10^{-1}$

A partir da mistura dos reagentes em água, aquecimento contínuo ($T \approx 50 \text{ }^\circ\text{C}$) e agitação magnética obteve-se uma solução homogênea. Em seguida, o procedimento análogo para a série $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) foi seguido para a obtenção dos pós. Os tratamentos térmicos feitos nas amostras estão esquematizados na Figura 3.1.2. Entre um tratamento térmico e outro, foi usado um moinho de bolas de ágata (Retsch, Brinkmann) para diminuir o tamanho de partículas e obter uma mistura mais homogênea do pó.

O pó foi prensado em forma de pastilhas e sinterizados a $980 \text{ }^\circ\text{C}$ em ar por 40 h. As pastilhas foram cortadas em forma de barras e submetidas a diferentes tratamentos de redução. Uma parte das amostras foi reduzida em fluxo de argônio a diferentes temperaturas (900 e $950 \text{ }^\circ\text{C}$) por 24 h e resfriadas rapidamente até a temperatura ambiente (2 h). Uma outra parte das amostras

passou por um tratamento adicional a 1100 °C em ar por 24 horas, resfriadas até 900 °C dentro do forno e em seguida retiradas. Estas foram reduzidas posteriormente em fluxo de argônio a 950 °C por 24 h e resfriadas rapidamente, até aproximadamente 300 °C em 2 h.

1.3. Preparação das amostras de $\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

As amostras policristalinas de $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Sm}_{1,82}\text{Th}_{0,18}\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,82}\text{Th}_{0,18}\text{CuO}_{4-y}$ foram preparadas por processo sol-gel, a partir dos reagentes $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para a preparação de 2,5 g de $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, foram pesados os reagentes listados na Tabela 3.1.3.

Tabela 3.1.3 – Reagentes utilizados na preparação de $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

reagente	quantidade	moles
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureza 99,9%)	4,6395 g	$1,0401 \cdot 10^{-2}$
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pureza 99,99 %)	0,4656 g	$8,433 \cdot 10^{-4}$
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureza 99,999%)	1,6621 g	$5,6220 \cdot 10^{-3}$
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	5,0 g	$2,40 \cdot 10^{-2}$
Etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (título: 99 %, 1,11 kg/l)	30 ml	$5,36 \cdot 10^{-1}$

Seguiu-se o mesmo procedimento utilizado na obtenção dos pós dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$), ambos descritos anteriormente. Após a obtenção do pó inicial, foram feitos os tratamentos térmicos esquematizados na Figura 3.1.3.

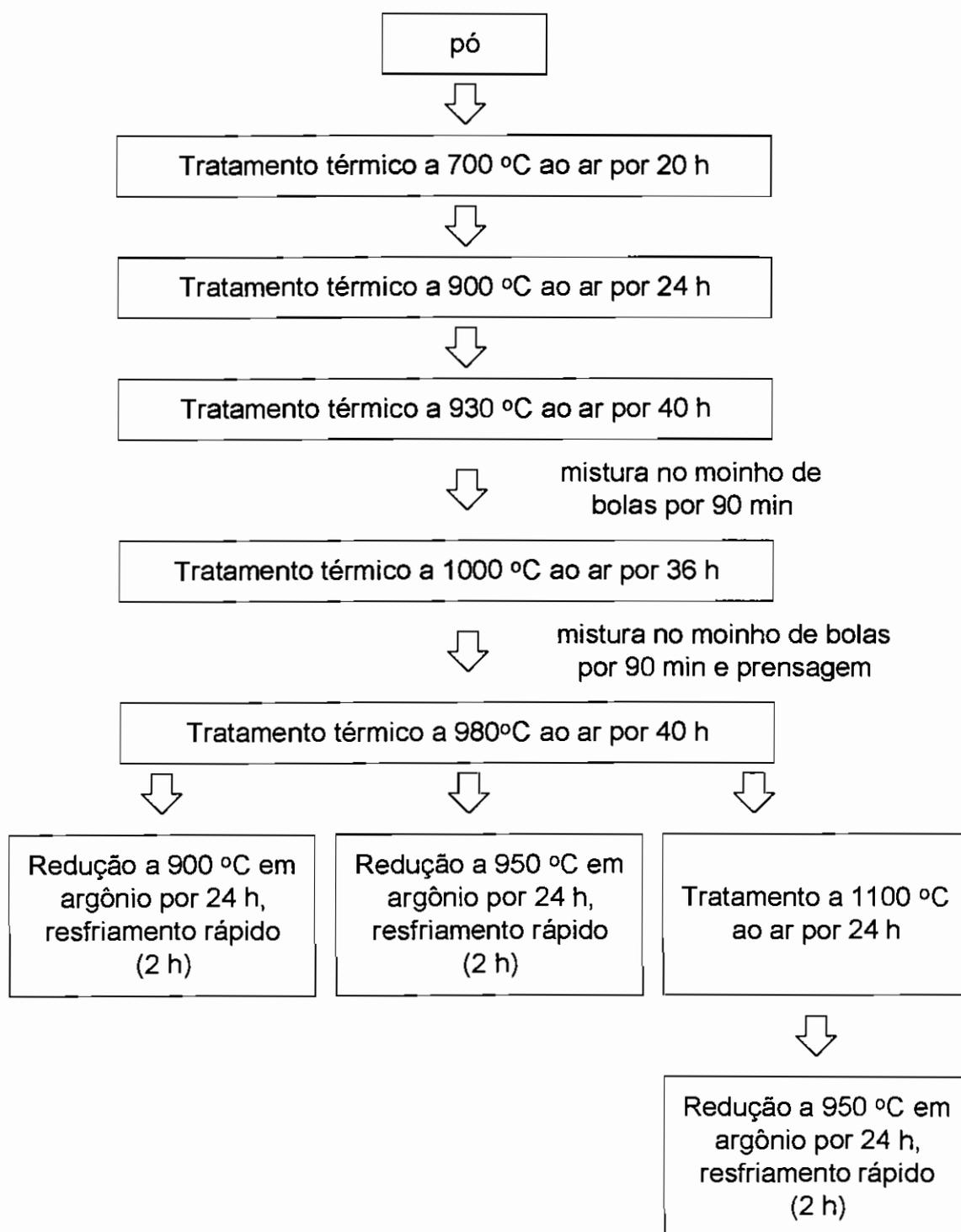


Figura 3.1.2 – Tratamentos térmicos feitos nos pós de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) obtidos por sol-gel.

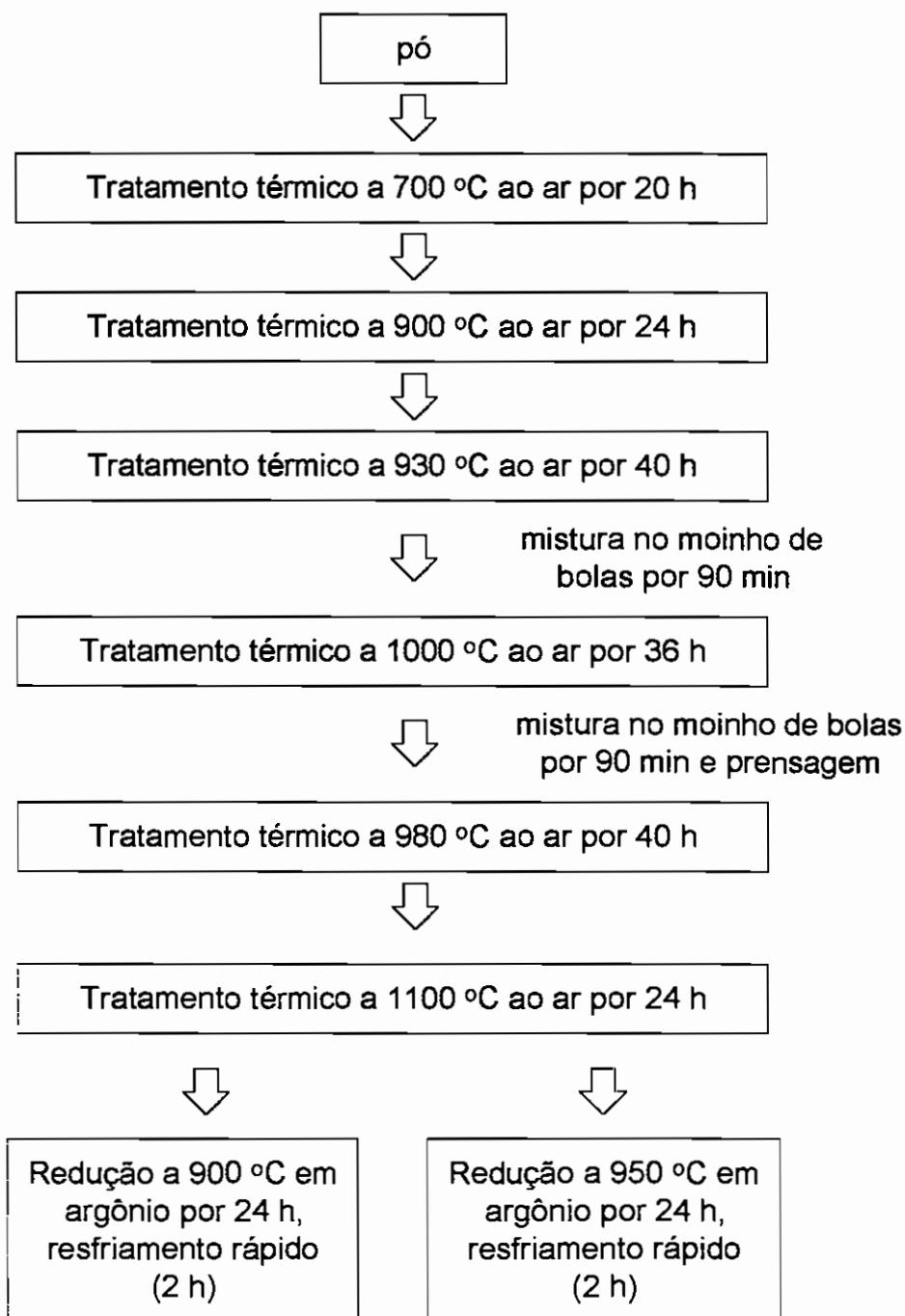


Figura 3.1.3 – Tratamentos térmicos feitos nos pós de $\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0,15$ e $x = 0,18$) obtidos por sol-gel.

1.4. Outros materiais

As amostras de estequiometrias $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 0,20$); $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $\text{Gd}_2\text{CuO}_{4-y}$ foram todas preparadas por processo sol-gel, seguindo o procedimento análogo descrito anteriormente.

2. Caracterização dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$)

2.1. Medidas de difração de raios X

As amostras na forma de pó foram caracterizadas por difratometria de pó na configuração $\theta - 2\theta$ com o objetivo de: i) acompanhar a formação das fases durante o processo de obtenção da fase desejada; ii) verificar a substituição do Ln por Ce ou Th na estrutura T'; iii) determinar os parâmetros de rede; e iv) determinar os parâmetros cristalográficos através do refinamento de estrutura pelo método de Rietveld.

As medidas de difração de raios X foram feitas em quatro equipamentos diferentes. As condições de operação utilizadas em cada equipamento são descritas a seguir:

1. Difratômetro modelo URD-6 da Jena-Zeiss

(Laboratório de Cristalografia, IF-USP)

Radiação Cu-K_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) filtrada com película de Ni.

Potência: 40 kV x 30 mA

Intervalo típico de medida: $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$; passo angular: $0,05^\circ$;

tempo de contagem: 5 a 10 s.

2. Difratorômetro Rigaku (Laboratório de Cristalografia, IF-USP)
Radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) monocromatizada
Potência: 40 kV x 30 mA
Intervalo típico de medida: $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$; passo angular: $0,05^\circ$;
tempo de contagem: 5 a 10 s.

3. Difratorômetro modelo PW-1710 da Phillips
(Departamento de Metalurgia, EP-USP)
Radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) monocromatizada.
Potência: 40 kV x 40 mA
Intervalo típico de medida: $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$; passo angular: $0,05^\circ$;
tempo de contagem: 5 s.

4. Difratorômetro modelo ISODEBYEFLEX 1001 da Seifert (FAENQUIL)
Radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) filtrada com película de Ni.
Potência: 40 kV x 30 mA
Intervalo típico de medida: $20 \leq 2\theta \leq 70^\circ$; passo angular: $0,05^\circ$;
tempo de contagem: 5 s.

Neste último difratorômetro (4) foi feito também uma medida no intervalo angular entre $20 \leq 2\theta \leq 128^\circ$, passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 5 s de uma amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente ($T \approx 22^\circ\text{C}$). Foi utilizado óxido de magnésio, MgO, em forma de pó em muitas destas caracterizações, como padrão interno para a correção do deslocamento das posições angulares dos picos de difração. Este composto foi escolhido por duas razões: i) não apresenta sobreposições de picos de difração com as fases

de $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$); e ii) o MgO apresenta poucas reflexões de Bragg nos intervalos angulares estudados.

2.2. Indexação das reflexões de Bragg, refinamento dos parâmetros de rede e simulação de difratogramas

A partir dos dados cristalográficos de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ da literatura [4], que são mostrados na Tabela 3.1.4, foram geradas simulações dos diagramas de difração de raios X.

TABELA 3.1.4 – Parâmetros estruturais da célula unitária de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

Rede: Tetragonal

Grupo Espacial: $I4/mmm$ (#139) $Z = 2$

Parâmetros de rede: $a = 3,943 \text{ \AA}$ $c = 12,071 \text{ \AA}$

Átomo	posição Wyckoff	ocupação	x	y	z	B(\AA^2)
Nd	4e	0,925	0	0	0,35282	0,29
Ce	4e	0,075	0	0	0,35282	0,29
Cu	2a	1	0	0	0	0,45
O(1)	4c	1	0	1/2	0	0,80
O(2)	4d	1	0	1/2	1/4	0,74

Comparando-se os difratogramas experimentais com os simulados, identificou-se as reflexões da fase esperada. Para cada reflexão (hkl) da fase ocorrendo na posição angular 2θ , foi calculada a distância interplanar d_{hkl} através da Lei de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta_{hkl}. \quad (3.1)$$

A partir do conjunto das distâncias interplanares d_{hkl} obtidas experimentalmente, refinou-se os parâmetros de rede a e c da rede tetragonal através da relação [5]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.2)$$

As intensidades relativas das reflexões foram analisadas a partir da comparação entre os diagramas simulados e experimentais.

2.3. Largura a meia altura das reflexões de difração de raios X

A largura a meia altura das reflexões de Bragg é inversamente proporcional ao grau de ordenamento cristalino dos grãos da amostra analisada em forma de pó. A equação de Scherrer [6] relaciona o tamanho médio de domínio cristalino da amostra na direção $[hkl]$, D_{hkl} , com a largura a meia altura da reflexão pura de difração de raios X, b_{hkl} , através da relação:

$$D(hkl) = \frac{K \cdot \lambda}{b_{hkl} \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (3.3)$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, 2θ é o ângulo de Bragg correspondente à reflexão (hkl) e K é uma constante que depende da geometria do grão cristalino e é igual a 0,89 para cristais cúbicos de tamanho uniforme. A equação de Scherrer pressupõe um perfil gaussiano de reflexão.

Para a obtenção da largura da reflexão devido ao tamanho finito dos grãos cristalinos, b_{hkl} , é necessário primeiro eliminar da largura total de cada reflexão de Bragg medida, a contribuição da radiação $K_{\alpha 2}$, através da correção de Rachinger [5]. Em seguida, é necessário desconvoluir o perfil instrumental do perfil medido da amostra [5]. O alargamento instrumental é causado pela divergência do feixe, tamanho das fendas, etc. A largura instrumental é obtida medindo-se amostras-padrão com grãos maiores que $1 \mu\text{m}$, onde o alargamento devido ao tamanho de grão é desprezível frente ao alargamento instrumental.

Considerando-se perfis difratados com formas de funções gaussianas, tem-se [5]:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (3.4)$$

onde, B é a largura da reflexão medida da amostra, b a largura a meia altura da reflexão instrumental e β o alargamento causado pelo efeito do tamanho de grão.

O valor da largura instrumental medido foi da ordem de $0,10^\circ$. Para efeitos de comparação em diferentes amostras, a largura instrumental foi considerada constante para uma dada reflexão em uma determinada posição angular $2\theta_{hkl}$.

2.4. Refinamento de estrutura pelo método de Rietveld

O método de refinamento de parâmetros estruturais a partir de um difratograma foi originalmente concebido por H. M. Rietveld em 1969 [7]. O método original foi desenvolvido para os dados de difração de nêutrons e tornou-se uma poderosa ferramenta na análise estrutural com o uso das potencialidades do cálculo computacional. Uma das adaptações para o refinamento estrutural com dados de difração de raios X foi feito por R. A. Young et al. [8], em um programa de computador denominado DBWS. O aspecto importante neste método é que o refinamento de parâmetros estruturais é feito a partir do difratograma das amostras em pó.

O método proposto por Rietveld considera não somente as reflexões de Bragg, mas os parâmetros que realmente interferem nas intensidades que aparecem no difratograma. Com isso, passam a ser considerados, os efeitos do tamanho de grão no alargamento dos picos, a alteração do perfil dos picos por fatores instrumentais, inclusão do parâmetro de orientação preferencial, etc. A partir destes parâmetros, calcula-se o perfil difratado e compara-se com o diagrama experimental. Um ajuste simultâneo de todos os parâmetros

estruturais é obtido a partir da minimização da diferença entre o diagrama calculado e o diagrama experimental.

Antes da apresentação da expressão da intensidade considerada no método de Rietveld, serão analisados os fatores que afetam as intensidades das reflexões em um difratograma. A intensidade difratada por um conjunto de planos cristalográficos (hkl) de uma amostra policristalina no ângulo de Bragg 2θ pode ser calculada através da seguinte expressão [9]:

$$I(hkl) = |F_{hkl}|^2 \cdot m \cdot LP, \quad (3.5)$$

onde, F_{hkl} , m , e LP são definidos como:

– F_{hkl} é o fator de estrutura de uma célula unitária constituída por n átomos ocupando coordenadas fracionárias (u_n, v_n, w_n). O fator de estrutura é obtido através de:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \cdot \exp 2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n) \cdot \exp(-M_n), \quad (3.6)$$

onde, a somatória refere-se aos n átomos da célula unitária; f_n é o fator de espalhamento atômico, que depende do elemento atômico, do ângulo de Bragg e do comprimento de onda incidente; e o fator $\exp(-M_n)$ representa o fator térmico ou fator de Debye-Waller e expressa o efeito da vibração térmica do átomo n na rede. O parâmetro térmico M_n é ajustado em geral, através do parâmetro térmico isotrópico por átomo, $B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$, onde $\langle u^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio do átomo. Desta forma:

$$M = B \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2; \quad (3.7)$$

– m é o fator de multiplicidade e corresponde ao número de planos (hkl) orientados em diferentes direções que possuem a mesma distância interplanar. Este fator depende da simetria da rede cristalina;

– LP é o fator de Lorentz - polarização. O fator de Lorentz é um fator geométrico que aparece pelo fato de que o feixe proveniente do tubo de raios

X não é estritamente monocromático nem paralelo. O fator de polarização é um fator que provém do fato de que o feixe de raios X difratado é polarizado e o grau de polarização depende do ângulo de difração. A associação dos dois fatores resulta no fator de Lorentz-polarização, calculado através de:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (3.8)$$

O refinamento Rietveld ainda leva em consideração outros fatores adicionais presentes em uma amostra real, tais como: o nível e a forma de ruído de fundo, a função que melhor descreve o perfil difratado, a largura do perfil difratado, etc. Levando-se em conta alguns desses fatores adicionais que foram considerados na análise dos difratogramas, a intensidade difratada y_{ci} em uma posição angular $2\theta_i$, próxima ao ângulo de reflexão de Bragg $2\theta_k$ pode ser calculada através de [10]:

$$y_{ci} = \sum_k \left[m_k \cdot LP_k \cdot |F_k(hkl)|^2 \cdot \phi(2\theta_i - 2\theta_k) \right] + y_{bi} \quad (3.9)$$

onde, a somatória em k expressa a contribuição de k reflexões de Bragg na intensidade calculada na posição angular $2\theta_i$;

– $\phi(2\theta)$ – representa a função que modela a forma do perfil. Foi mostrado [11, 12] que uma função do tipo pseudo-Voigt, descrita a partir de uma função que é a combinação de perfis lorentziano (L) e gaussiano (G) na forma:

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad (3.10)$$

descreve bem um perfil difratado por raios X. O parâmetro η , que representa a proporção das funções lorentziana (L) e gaussiana (G) pode ser descrito por:

$$\eta = N_A + N_B \cdot 2\theta, \quad (3.11)$$

onde, N_A e N_B são parâmetros refináveis. As funções lorentziana e gaussiana podem ser representadas matematicamente por:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{C_0(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2}\right), \quad (\text{gaussiana}) \quad (3.12)$$

com, $C_0 = 4 \cdot \ln 2$ e

$$L = \frac{\sqrt{C_1}}{\pi H} \frac{1}{1 + \left(\frac{C_1 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H^2} \right)}, \quad (\text{lorentziana}) \quad (3.13)$$

com, $C_1 = 4$.

H é a largura a meia altura da reflexão de Bragg, dada por:

$$H^2 = U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W \quad (3.14)$$

onde, U , V e W são parâmetros refináveis;

– y_b – representa uma função que modela o ruído de fundo. Uma função polinomial de ordem n pode ser considerada no refinamento.

Obviamente, como em todo ajuste, alguns parâmetros são definidos para uma avaliação precisa da qualidade do ajuste feito. Estes parâmetros, para o refinamento em questão, são definidos como: R_p , R_{wp} e R_{exp} [7, 10]. O fator R_p , dado por:

$$R_p = 100 \cdot \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i |y_{oi}|} \quad (3.15)$$

exprime a diferença entre a intensidade observada e a intensidade calculada em relação à intensidade observada. A somatória engloba todas as intensidades medidas.

O fator R_{wp} , dado por:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left[\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

considera um peso inversamente proporcional a intensidade, $w_i = \frac{1}{y_{oi}}$, para cada ponto.

O fator R_{exp} é o valor esperado para o melhor ajuste:

$$R_{\text{exp}} = 100 \cdot \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{oi}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

onde, N é o número total de pontos, P é o número de parâmetros ajustados e C o número de vínculos aplicados. O fator de concordância S é definido como a razão entre R_w e R_{exp} . É considerado um bom ajuste quando R_w aproxima-se do valor de R_{exp} . Isto implica que S deve tender a 1 com a melhoria do refinamento.

A estrutura T' foi refinada pelo Método de refinamento Rietveld a partir dos dados de difração de raios X. Foram utilizados os programas desenvolvidos para microcomputadores da família PC, DBWS-9006 (versão 1990) e DBWS-9411 (versão 1995) e DBWS-98xx (versão 1998) [8, 10].

3. Análise térmica diferencial e termogravimetria

A cinética de formação das fases desejadas, as temperaturas de transformações, as temperaturas eutética e peritética e a variação de massa durante a formação dos compostos foram investigadas através da análise térmica diferencial e termogravimetria. As medidas foram feitas em um equipamento da Netzsch, modelo STA 409-EP. A temperatura foi variada entre 20 e 1400 °C, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Foi utilizado Al_2O_3 como material de referência. As medidas foram feitas em atmosferas de argônio, O_2 e ao ar.

4. Medidas de resistência elétrica

As medidas de resistência elétrica das amostras preparadas foram feitas em função da temperatura entre 4,2 e 150 K em um criostato resfriado através do fluxo de gás hélio proveniente de um DEWAR.

As amostras foram montadas na configuração do método de quatro pontas. Inicialmente, a superfície da amostra foi limpa com uma lixa fina. Os contatos foram feitos passando-se quatro filetes de um filme de ouro ("bright brushing gold") espaçados seqüencialmente sobre a superfície da amostra. Estes filetes foram curados em um forno a 300 °C por 2 minutos. A seguir, pedaços de fio de cobre de diâmetro 38 AWG foram colados com uma tinta de prata sobre os terminais previamente cobertos com o filme de ouro. A tinta de prata foi curada a 200 °C por 2 minutos. Em seguida, a amostra foi montada sobre o suporte de amostras com graxa de vácuo.

Os fios da amostra foram soldados à fiação do suporte. Os fios correspondentes às duas extremidades externas foram conectados a uma fonte de corrente contínua (modelo 220, Keithley) e os dois terminais internos foram conectados a um nanovoltímetro digital (modelo 182, Keithley), para a medida da queda de tensão entre os terminais. A temperatura foi medida com um termômetro de platina (PT-102, Lake Shore) entre 40 e 300 K e com um termômetro de germânio (GR200B-1000, Lake Shore) entre 4,2 e 60 K. Os termômetros foram colados próximos à amostra e montados na configuração do método de quatro pontas. A queda de tensão no termômetro foi medida com um multímetro digital (modelo 196, Keithley). A diferença de potencial lida no medidor foi convertida para o valor de temperatura de acordo com a equação de calibração fornecida pelo fabricante. A aquisição dos dados foi feita por um microcomputador PC, através de uma placa GPIB (STD-8410), acoplado aos instrumentos de medida. Foi desenvolvido um programa de aquisição de dados para a coleta dos valores de temperatura e da resistência medida. Durante o

aquecimento gradual da temperatura do sistema, a uma taxa aproximada de 1 K/min, a polaridade da corrente na amostra foi alternada entre valor positivo e valor negativo, e foi calculada a média da diferença de potencial medida para a compensação dos efeitos de sinal termoelétrico.

5. Medidas de magnetização

As curvas de magnetização foram feitas em dois equipamentos: um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e um magnetômetro do tipo SQUID.

As medidas de magnetização em função da temperatura foram feitas em duas etapas: “zero field cooled” (ZFC) e “field cooled” (FC). O processo ZFC consiste em resfriar a amostra até uma temperatura bem abaixo da sua temperatura crítica supercondutora T_{ci} (em geral 5 K) na ausência do campo magnético. Após este procedimento, um campo magnético dc, tipicamente de 4 Oe, é aplicado e mede-se a magnetização do material elevando-se a temperatura até um valor bem acima de T_{ci} . O processo FC consiste em submeter o material a uma temperatura bem acima de T_{ci} , aplicar um campo magnético dc e decrescer a temperatura passando por T_{ci} , medindo-se a magnetização do material. A susceptibilidade magnética foi obtida através da razão entre os valores de magnetização e o campo magnético aplicado e a massa da amostra. O valor da temperatura em que se observa o início de um sinal ou contribuição diamagnética foi definido como a temperatura de transição diamagnética (T_{ci}^{mag}).

As medidas no magnetômetro de amostra vibrante foram feitas entre 4,2 e 30 K, com a aplicação de um campo magnético dc de 4 Oe. O termômetro utilizado foi um resistor de carvão (AB-270).

O magnetômetro SQUID da Quantum Design (San Diego, EUA) foi utilizado entre 2 e 30 K em um campo magnético aplicado de 4 Oe.

6. Medidas de magneto-resistência elétrica

As medidas de magneto-resistência elétrica feitas em campos magnéticos aplicados de até 18 T, em função da temperatura entre 2,5 e 50 K, foram feitas no Laboratório Nacional de Altos Campos Magnéticos de Los Alamos (NHFML – Los Alamos, EUA). As amostras foram montadas na configuração do método de quatro pontas ac e utilizou-se corrente de excitação de 30 μA . A temperatura foi medida com um termômetro de Cernox calibrado em função do campo magnético aplicado.

REFERÊNCIAS

- [1] R. J. Cava, H. Takagi, R. M. Fleming, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., P. Bordet, M. Marezio, B. Batlogg e L. W. Rupp Jr., *Physica C* **199**, 65 (1992).
- [2] Y. T. Zhu e A. Manthiram, *Phys. Rev. B* **49**, 6293 (1994).
- [3] R. F. Jardim, L. Ben-Dor e M. B. Maple, *J. Alloys Compounds* **199**, 105 (1993).
- [4] I. Mangelschots, N. H. Andersen, B. Lebech, A. Wisniewski e C. S. Jacobsen, *Physica C* **203**, 369 (1992).
- [5] B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Dover Publications, Inc., New York, 1990.
- [6] A. Guinier, *X-ray Diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, Dover Publications, Inc., New York, 1994.
- [7] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- [8] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss e C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.* **28**, 366 (1995).
- [9] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, MA (1978).
- [10] R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos e Allen C. Larson, *User's guide to program DBWS 98-xx for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns*, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA, (1988).
- [11] R. A. Young e D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* **15**, 430 (1982).
- [12] F. Sanchez-Bajo e F. L. Cumbreira, *J. Appl. Cryst.* **30**, 427 (1997).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Investigação dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

Entre os compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 0,20$) que apresentam supercondutividade, o composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ é aquele que tem a menor temperatura crítica supercondutora T_{ci} , ou seja, $T_{ci} \approx 13 \text{ K}$ [1], valor bem abaixo de $T_{ci} \approx 20 \text{ K}$ apresentado pelos outros compostos com Ln de maior raio iônico como o Pr, Nd ou Sm [1]. Um fato interessante é que os compostos com Ln = Eu encontram-se na fronteira em que a supercondutividade desaparece nestas séries. Observa-se que T_{ci} decresce sistematicamente com o decréscimo do raio iônico do lantanídeo e os compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, cujas terras-raras (Ln) são menores do que o raio iônico do Eu, como o Gd, não apresentam propriedades supercondutoras, mesmo a baixas temperaturas [2, 3]. Levando-se isto em consideração, espera-se que os estudos envolvendo compostos na fronteira do aparecimento ou desaparecimento de supercondutividade possam ser úteis para um melhor entendimento do fenômeno da supercondutividade nestes cupratos. Dentro deste contexto, foram preparadas amostras policristalinas de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e realizou-se um estudo sistemático de suas propriedades físicas gerais. Nesta Seção, são apresentados detalhes relativos ao processo de preparação destes compostos pelo método sol-gel, abordando os efeitos da substituição de Eu por Ce na estrutura T', que é uma característica importante no entendimento do aparecimento de supercondutividade nestas séries. As propriedades estruturais e físicas são analisadas em função desta substituição de Eu por Ce e também em função da variação da concentração de oxigênio em uma série de amostras tratadas sob

diferentes tratamentos térmicos e atmosferas. Medidas de resistividade elétrica, magnetização e magneto-resistividade revelam que as propriedades supercondutoras nestes materiais podem ser compreendidas dentro de um cenário da chamada supercondutividade granular [4, 5, 6].

1.1. Cinética de formação dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

Na preparação dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 0,20$) pelo processo convencional de sinterização assistida por uma fase líquida, a dificuldade maior está em atingir uma perfeita substituição de Ln por Ce na estrutura cristalina T' [7, 8]. Na realidade, uma completa difusão ou substituição deste elemento na matriz de $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) ocorre em geral nas amostras submetidas a tratamentos térmicos em temperaturas $T > 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, acima da temperatura eutética observadas nestas séries ($T_e \approx 1050 \text{ }^\circ\text{C}$) [7, 8]. Estes tratamentos térmicos implicam na presença de uma fase líquida durante o processo de sinterização [8, 9]. Neste caso, fases intergranulares podem se formar durante o processo de sinterização, alterando a composição final do material desejado [8, 10]. Com o objetivo de preparar amostras cuja estequiometria local seja a mesma da desejada e para que o material formado seja homogêneo, foi utilizado o processo sol-gel para a preparação de amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$). Acredita-se que as amostras preparadas a partir do processo sol-gel apresentam uma completa substituição de Eu por Ce na matriz de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ mesmo quando submetidas a tratamentos térmicos abaixo da temperatura eutética, sem portanto a presença de uma fase líquida durante o processo de sinterização.

Sendo assim, amostras com estequiometrias $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) foram preparadas pelo processo chamado de precursores sol-gel. Em relação a este método de preparação, o Capítulo III traz uma descrição das etapas para se chegar ao precursor desejado, partindo-se da mistura dos

reagentes iniciais em solução. O precursor passa por um processo químico complexo até a obtenção do pó de composição desejada. Desta forma, a cinética de formação destes compostos foi analisada com o objetivo de acompanhar o processo de formação da fase desejada. Os pós obtidos foram tratados ao ar e em diferentes temperaturas e analisados por difração de raios X e análise termogravimétrica.

Esta discussão será iniciada a partir dos resultados de difração de raios X das amostras de estequiometria $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ que foram preparadas e tratadas ao ar em diferentes temperaturas: 500, 700 e 950 °C por 22 h, como pode ser visto na Figura 4.1.1. O difratograma do pó obtido por sol-gel após a etapa de ignição, denominado “não-tratado” é mostrado na Figura 4.1.1-a. Embora o pó obtido não tenha passado por tratamentos térmicos de longa duração, foram observadas reflexões largas no intervalo angular entre $2\theta = 25$ e 40° e que foram identificadas como pertencentes aos óxidos Eu_2O_3 e CuO . A presença destas reflexões largas revela o baixo grau de ordenamento cristalino do material. Acredita-se também que o pó analisado apresente partículas muito pequenas, característica que atua no sentido de facilitar a reação química de interdifusão devido a uma maior relação entre área-superficial e volume dos grãos. A presença de partículas pequenas também reforça o resultado de que as reflexões pertencentes aos óxidos de Eu e Cu sejam largas. Neste sentido, por exemplo, a reflexão mais intensa pertencente a Eu_2O_3 na Figura 4.1.1-a, tem largura a meia altura maior que 1 grau. Utilizando a equação de Scherrer (Equação 3.3) para o cálculo do tamanho médio dos grãos do Eu_2O_3 , chega-se ao valor do tamanho de partícula inferior a 100 Å. Este é um valor muito pequeno de tamanho de partícula e certamente contribui para o alargamento das reflexões pertencentes aos óxidos simples nesta etapa do processo de formação da fase desejada.

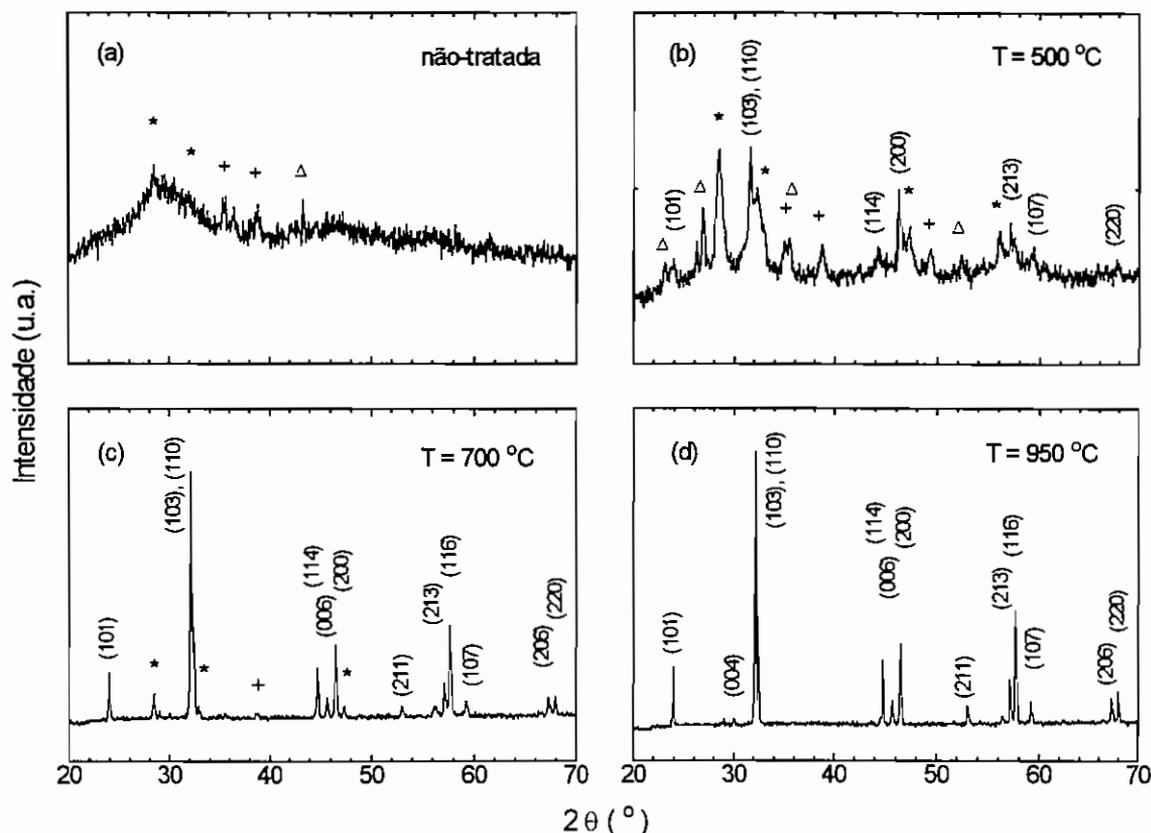


Figura 4.1.1 – Difractogramas das amostras preparadas na composição $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$: a) não-tratada e tratadas ao ar por 22 h nas temperaturas: b) $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, c) $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ e d) $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$. As reflexões indexadas correspondem a fase $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$. As reflexões marcadas por (*) e (+) foram associadas a Eu_2O_3 e CuO , respectivamente. (Δ) indica uma fase não identificada.

Após um tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar por 22 h (Figura 4.1.1-b), a amostra apresentou o início da formação da fase desejada, ou seja, $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$. Pode-se observar no diagrama de raios X que as reflexões associadas aos óxidos simples (Eu_2O_3 , CuO) ainda estão presentes e estão acompanhados de algumas reflexões não identificadas. Provavelmente estas últimas reflexões pertençam a oxicarbonatos complexos, como observado na formação do composto $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ obtido pelo método de coprecipitação e tratado em torno de $500\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. O aumento da temperatura de tratamento térmico para $700\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar por 22 h (Figura 4.1.1-c) resulta em alterações significativas no material e, conseqüentemente, no seu diagrama de raios X.

Em particular observa-se que há um aumento considerável na proporção da fase $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ e evidência clara de melhor cristalização do material, sendo esta última observada através do estreitamento da largura de suas reflexões cristalinas. Observa-se ainda na amostra tratada termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ a presença de reflexões pertencentes a Eu_2O_3 e CuO .

As amostras tratadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$ ao ar por 22 h revelaram ser de única fase com estequiometria $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$, como mostram os resultados contidos na Figura 4.1.1-d. Entretanto, uma observação precisa desta Figura revela todas as reflexões pertencentes a fase $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ e a presença de uma pequena reflexão espúria de baixa intensidade relativa, de aproximadamente 1 %, em $2\theta \approx 29\text{ }^\circ$. Um estudo desta reflexão permitiu concluir que ela não coincide com nenhuma de outras possíveis fases cristalinas conhecidas e que poderiam pertencer ao sistema ternário Eu-Cu-O. Por outro lado, este pico ocorre no ângulo de Bragg correspondente à difração da radiação K_β pelo conjunto de planos cristalinos (103) e (110). Embora o filtro de Ni presente no difratômetro atenuie uma proporção considerável da radiação K_β proveniente do tubo de raios X, a difração da parcela remanescente por um plano cristalino pode aparecer em um difratograma, se a amostra apresenta um alto grau de ordenamento cristalino [12]. O aparecimento desta reflexão na Figura 4.1.1-d indica que o material $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ apresenta alto grau de ordenamento cristalino. O difratograma pertencente ao composto $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ foi indexado através da comparação das posições e intensidades relativas de um diagrama simulado para o mesmo material. A simulação do difratograma de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ foi feita usando os dados cristalográficos de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (veja Tabela 3.1.4), substituindo-se o Nd e Ce por Eu. O diagrama simulado é mostrado na Figura 4.1.2. Observa-se uma excelente concordância com o diagrama experimental mostrado na Figura 4.1.1-d, confirmando que o composto desejado foi obtido e é de fase única. Ainda, o composto $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ foi obtido mesmo quando seu

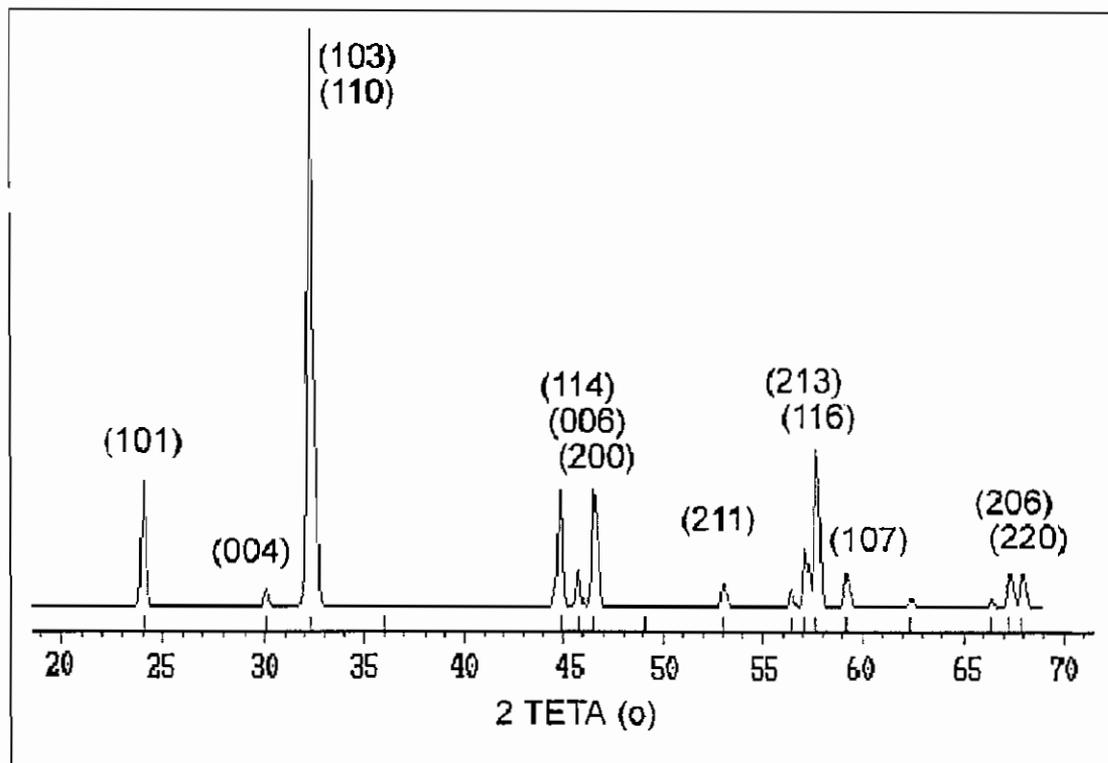


Figura 4.1.2 – Simulação do difratograma de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$.

precursor foi sinterizado em temperaturas relativamente baixas (950 °C) e por um breve intervalo de tempo (24 h). Isto só foi possível devido ao precursor do tipo sol-gel. Os parâmetros de rede obtidos experimentalmente para $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ foram: $a = 3,902(6)$ Å e $c = 11,902(2)$ Å, valores em excelente acordo com os reportados na literatura [13].

Um estudo similar ao realizado para a estequiometria $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ foi feito para amostras de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ com o intuito de obter-se informações adicionais sobre a substituição de Eu por Ce na estrutura T'. Sendo assim, amostras de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ foram tratadas ao ar nas temperaturas: 500, 700 e 950 °C por 22 h e a evolução da formação de fases para amostras tratadas em três diferentes temperaturas é mostrada na Figura 4.1.3. Nesta Figura, é mostrado, primeiramente, um difratograma da amostra tratada a 500 °C em ar por 22 h. De uma maneira geral as reflexões são largas

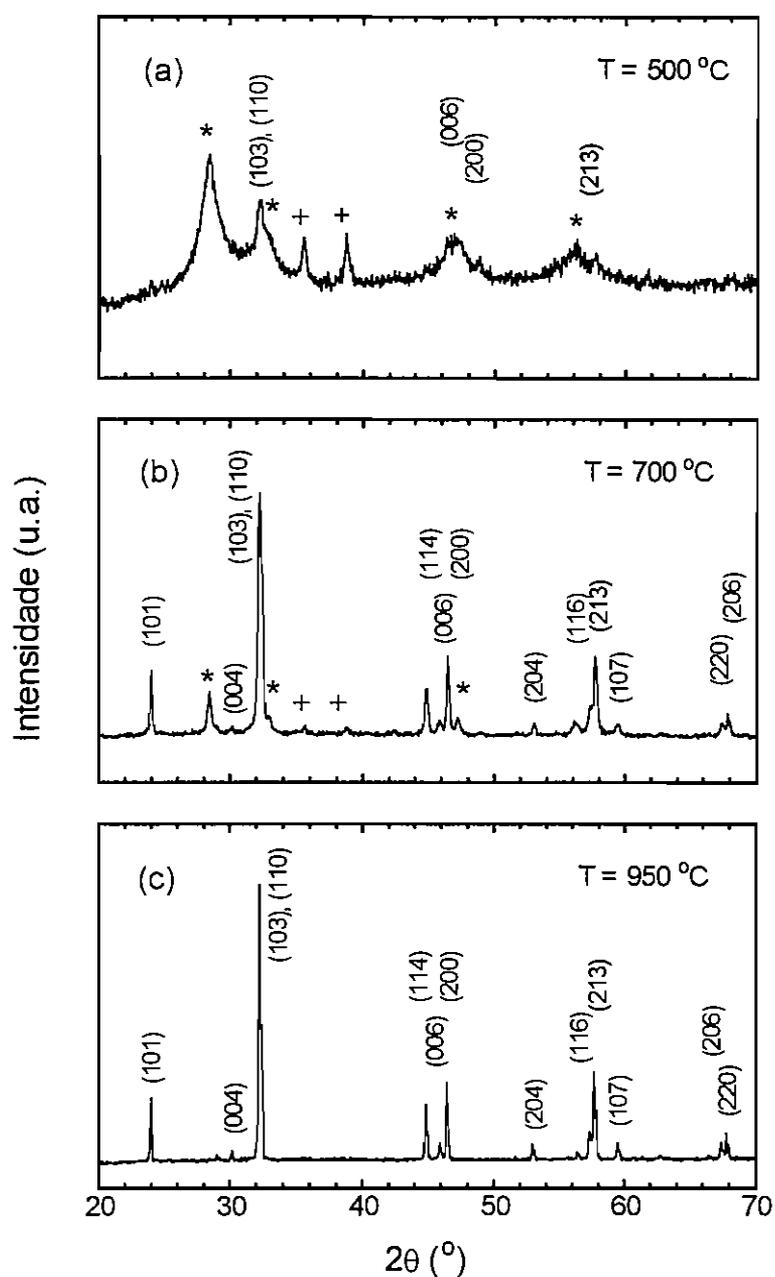


Figura 4.1.3 – Difratomogramas das amostras preparadas na composição $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ tratadas ao ar por 22 h nas temperaturas: a) $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, b) $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ e c) $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$. As reflexões indexadas correspondem a fase $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. As reflexões marcadas por (*) foram associadas a Eu_2O_3 e CeO_2 e (+) ao CuO .

e, analogamente ao observado no composto $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$, o início da formação da fase desejada foi identificado pela presença das reflexões de Bragg (103), (110), (006), etc, todas pertencentes a estrutura T'. Adicionalmente, as

reflexões de Bragg restantes que ocorrem em todo o diagrama foram atribuídas a Eu_2O_3 e CuO . É importante salientar que as reflexões do CeO_2 ($d = 3,123 \text{ \AA}$ ou $2\theta = 28,58^\circ$) [14] e EuCeO_y ($d = 3,148 \text{ \AA}$ ou $2\theta = 28,35^\circ$) [15] podem estar sobrepostas às pertencentes ao óxido simples Eu_2O_3 ($d = 3,138 \text{ \AA}$ ou $2\theta = 28,44^\circ$) [16], portanto não sendo identificadas à primeira vista. Entretanto, com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 700°C ao ar por 22 h (Figura 4.1.3-b) observa-se uma crescente cristalização do material, resultado claramente visto através do estreitamento dos picos de Bragg. Nesta temperatura de sinterização foi detectada, ainda, a presença de reflexões pertencentes aos óxidos simples Eu_2O_3 e CuO , indicando que o material, apesar de muito mais cristalino, ainda não é de fase única. Após um tratamento térmico a temperatura de 950°C em ar por 22 h (Figura 4.1.3-c) observa-se a presença de uma única fase e a completa difusão do Ce na estrutura cristalina do composto $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$. O diagrama de difração de raios X da fase $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ é similar ao obtido para o composto $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$. Pequenas variações nas posições angulares das reflexões são observadas neste diagrama devido à substituição parcial do Eu por Ce. A partir dos dados experimentais, foi possível calcular os parâmetros de rede para a fase $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, que foram: $a = 3,908(5) \text{ \AA}$ e $c = 11,850(5) \text{ \AA}$, em concordância com os previamente reportados na literatura [13].

As outras amostras da série contendo Ce e com estequiometrias $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0,05$ e $x = 0,10$) foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos e caracterizações descritos acima e apresentaram cinética de formação análogas ao do composto com $x = 0,15$. Na amostra preparada na estequiometria $x = 0,18$ e tratada a 950°C ao ar por 22 h, observou-se a presença de uma reflexão adicional, que aparece em $2\theta = 28,4^\circ$, e que provavelmente corresponde ao óxido simples CeO_2 . Este resultado indica que o limite de solubilidade do Ce nestes materiais a base de Eu esteja abaixo desta

concentração, diferentemente dos compostos de Nd e Pr onde os limites de solubilidade do Ce são de $x \approx 0,20$ e $x \approx 0,23$ [17], respectivamente.

Uma outra forma de estudar a cinética de formação de fases envolve a caracterização dos materiais através de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria. Estas técnicas são sensíveis a alterações na massa do compostos, mudança de fases, decomposições e formações de fases intermediárias, e portanto, fornecem uma base importante para os dados de difração de raios X tomados em amostras tratadas em diferentes temperaturas. Sendo assim, na Figura 4.1.4 são mostrados os resultados de análise térmica diferencial feita ao ar na amostra de composição $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, logo após a etapa do processo de obtenção do precursor. No diagrama de análise térmica diferencial observa-se um largo pico exotérmico entre aproximadamente 260 e 530 °C, com um mínimo em aproximadamente 400 °C. Este pico foi associado à temperatura de reação química para a formação da fase desejada e de estequiometria $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. De fato, tal associação foi feita em analogia com os resultados de difração de raios X mostrados anteriormente que revelaram a presença da fase $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ em amostras tratadas termicamente a 500 °C (ver Figura 4.1.3). Uma observação atenta dos resultados mostrados na Figura 4.1.4 revela também a presença de dois picos endotérmicos em alta temperatura, ocorrendo a $T \approx 1020$ °C e $T \approx 1200$ °C, respectivamente. Estes picos foram atribuídos a temperatura eutética (T_e) e a temperatura peritética (T_p), respectivamente, através da comparação com o diagrama de fases [9] (veja Figura 2.1.1).

A observação de uma perda de massa significativa nas temperaturas compreendidas entre 400 e 750 °C está associada a provável decomposição química dos citratos metálicos complexos [8] formados durante a etapa de preparação por sol-gel. Tal decomposição, promove a formação de óxidos dos metais envolvidos e também o início de formação da fase desejada. Portanto, a

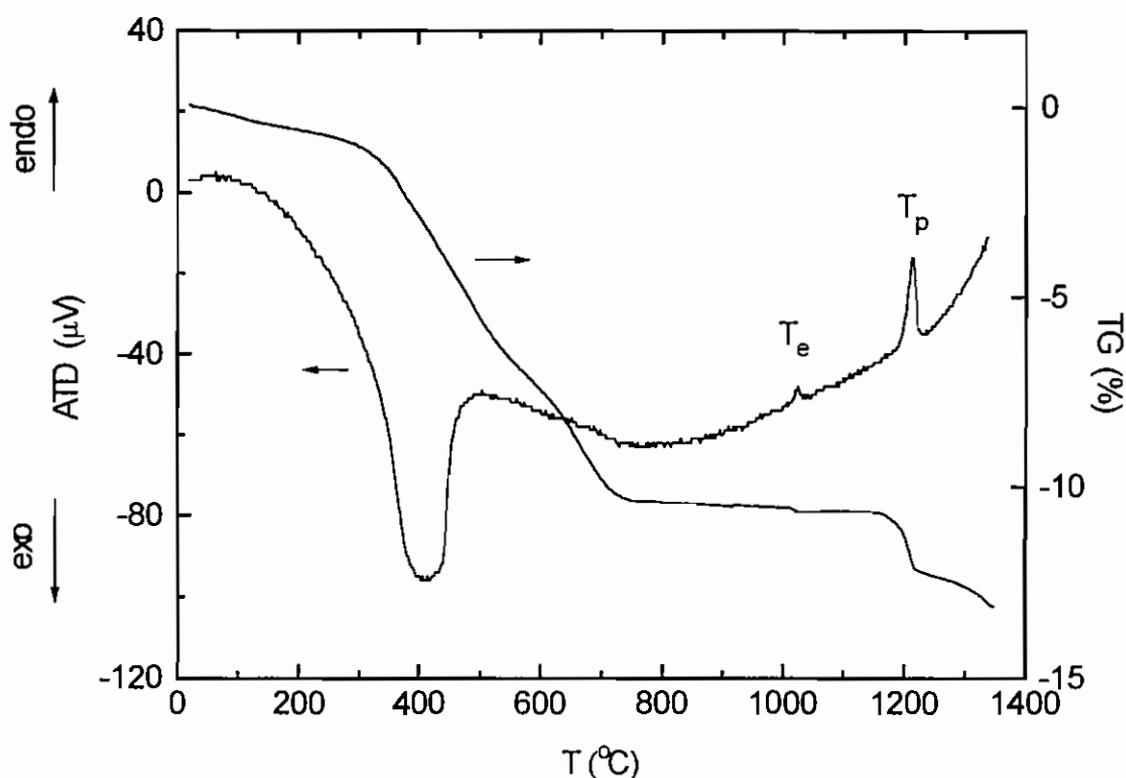


Figura 4.1.4 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG) em função da temperatura, da amostra preparada na composição $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ não-tratada.

combinação dos dados de difração de raios X e de análise térmica permite concluir a formação da fase desejada em temperaturas compreendidas entre 400 e 750 °C, muito inferiores às observadas quando estes materiais são preparadas através da mistura de óxidos [7].

Os resultados de termogravimetria mostram uma perda significativa de massa total, da ordem de 10 %, durante a formação da fase. As perdas de massa nas temperaturas eutética (T_e) e peritética (T_p) foram da ordem de 0,3 % e de 1,5 %, respectivamente. Considerando que a perda de massa na temperatura eutética corresponde ao oxigênio excedente da estrutura, a variação observada equivale a $y \approx 0,02$ átomos de oxigênio por fórmula. Este valor é muito próximo do valor encontrado na literatura [18, 19]. Diagramas

análogos foram obtidos para as outras amostras da série $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

1.2. Substituição de Eu por Ce em $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$

A substituição de Ce nos sítios ocupados pelos lantanídeos (Ln) em compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; $0 \leq x \leq 0,20$) é de fundamental importância para um entendimento das propriedades físicas destes materiais. Em particular, devido a forte dependência das propriedades supercondutoras com a variação de Ce nestas famílias de compostos, uma diferença entre a quantidade desejada de Ce e a efetivamente substituída pode ser suficiente para a explicação de uma série de propriedades anômalas observadas nestes compostos [20]. Sendo assim, foi realizado um estudo sistemático da substituição de Eu por Ce em $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ a partir das amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) descritas anteriormente e outras tratadas em diferentes atmosferas e temperaturas. Estas amostras foram caracterizadas através de difração de raios X, análise térmica diferencial e termogravimetria, como discutido em seguida.

Uma vez que a difusão de Ce na estrutura T' resulta na variação das distâncias interplanares da célula unitária, ela pode ser detectada imediatamente através do deslocamento das reflexões de Bragg pertencentes a um diagrama de difração de raios X. Neste sentido, a Figura 4.1.5 mostra as reflexões de Bragg (103), (110), (200) e (006) pertencentes às amostras preparadas com diferentes concentrações de Ce e tratadas a 950 °C ao ar. Através de uma inspeção cuidadosa desta Figura, nota-se uma aproximação sistemática entre as reflexões (103) e (110) com o aumento da concentração de Ce. Em particular, observa-se que na amostra com $x = 0$ estas reflexões encontram-se bem separadas e não se sobrepõem. Com o aumento da concentração de Ce há um deslocamento sistemático da reflexão (103) para

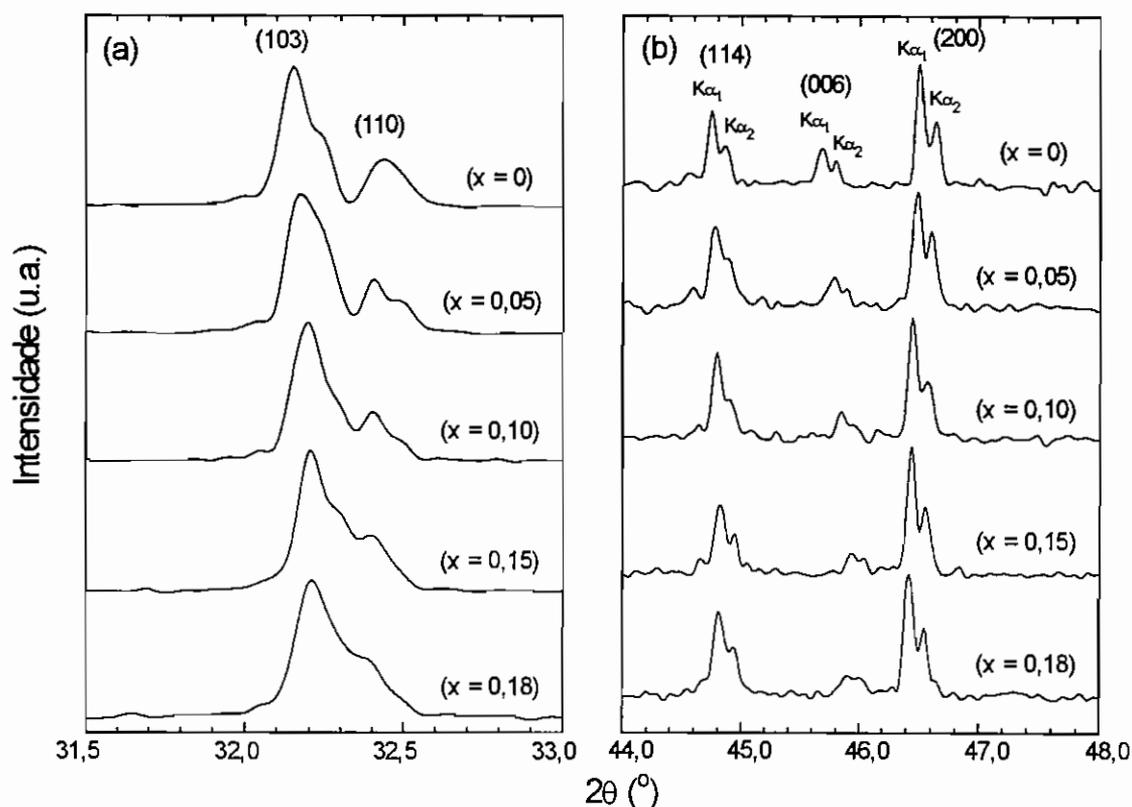


Figura 4.1.5 – Reflexões de Bragg dos planos cristalográficos: a) (103) e (110); e b) (200) e (006) das amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

valores de 2θ maiores, enquanto a reflexão (110) desloca-se sistematicamente para valores de 2θ menores. Este deslocamento ocorre pelo fato de que a razão entre os parâmetros de rede c/a decresce com o aumento de Ce na estrutura T'. Os parâmetros de rede a e c e a razão c/a serão discutidos a seguir, mas comportamentos sistemáticos como os descritos acima ocorrem também em outras regiões dos diagramas de difração de raios X destes materiais. Um outro exemplo da substituição de Eu por Ce na estrutura T' é mostrado na Figura 4.1.5-b, onde o deslocamento da reflexão (006) para ângulos 2θ maiores ocorre com o aumento da concentração de Ce. Este resultado fornece uma evidência visual imediata do decréscimo do parâmetro de rede c com o aumento da concentração de Ce. A reflexão (200) não apresenta variação apreciável em sua posição angular com o aumento da concentração de Ce.

Estas duas variações combinadas indicam que a razão c/a decresce sistematicamente com o aumento da concentração de Ce nestes compostos. Uma outra observação importante desta Figura é a contribuição das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ para os diagramas em questão. A resolução das contribuições das radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ indica que as reflexões de Bragg destas amostras são suficientemente estreitas e, conseqüentemente, suas fases apresentam alto grau de ordenamento cristalino.

A partir de aproximadamente 15 reflexões de Bragg pertencentes aos diagramas tomadas no intervalo $20 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ foi possível refinar os parâmetros de rede de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), cujos resultados em função da concentração de Ce são mostrados na Figura 4.1.6. Observa-se que enquanto o parâmetro de rede a varia de $a = 3,902(6) \text{ \AA}$ ($x = 0$) até $a = 3,908(3) \text{ \AA}$ ($x = 0,15$), os valores do parâmetro de rede c , apresentam um acentuado decréscimo, de $c = 11,902(2) \text{ \AA}$ ($x = 0$) até $c = 11,847(3) \text{ \AA}$ ($x = 0,18$). Esta variação pode ser interpretada como uma efetiva difusão de Ce na estrutura T', como já discutido anteriormente. Em relação às variações dos parâmetros de rede a e c com o aumento da concentração de Ce, é possível concluir baseado apenas em argumentos estéricos que, uma vez que o raio iônico de Ce^{+4} ($0,97 \text{ \AA}$) é menor do que o raio iônico de Eu^{+3} ($1,066 \text{ \AA}$) [21], seria esperado um decréscimo nos parâmetros de rede. Entretanto, dos resultados obtidos observa-se que apenas o parâmetro de rede c decresce com o aumento de x , como esperado, enquanto o parâmetro de rede a apresenta um pequeno acréscimo com o aumento da concentração de Ce. Estes comportamentos diferentes dos parâmetros de rede a e c como função da concentração de Ce serão discutidos em detalhes na seção 4 deste Capítulo.

Entretanto, como mencionado anteriormente, a análise térmica também pode fornecer informações sobre a difusão de Ce em $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$. As temperaturas eutética e peritética medidas a partir das amostras de

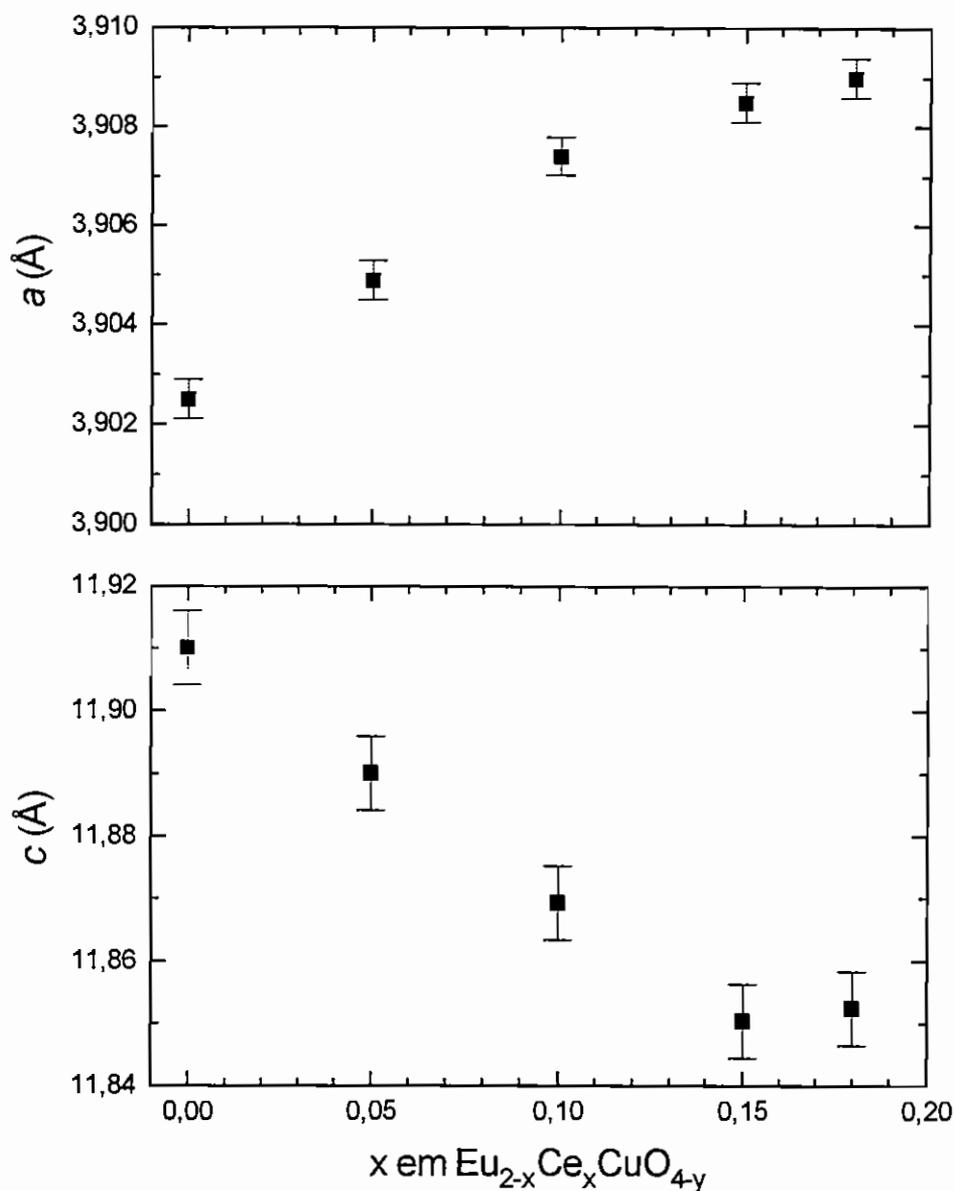


Figura 4.1.6 – Parâmetros de rede a e c em função de x em $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

$\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), tratadas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ em ar, são mostradas na Figura 4.1.7. Nota-se que a temperatura eutética T_e varia da ordem de $6 \text{ }^\circ\text{C}$, entre as concentrações de Ce compreendidas entre $x = 0$ e $x = 0,15$. Esta pequena variação pode ser desprezada uma vez que é comparável à precisão da temperatura nestes experimentos (da ordem de $3 \text{ }^\circ\text{C}$). Por outro lado, a variação da temperatura peritética T_p é bem maior, atingindo um valor próximo de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, no mesmo intervalo de x . Sendo assim, as variações observadas nas

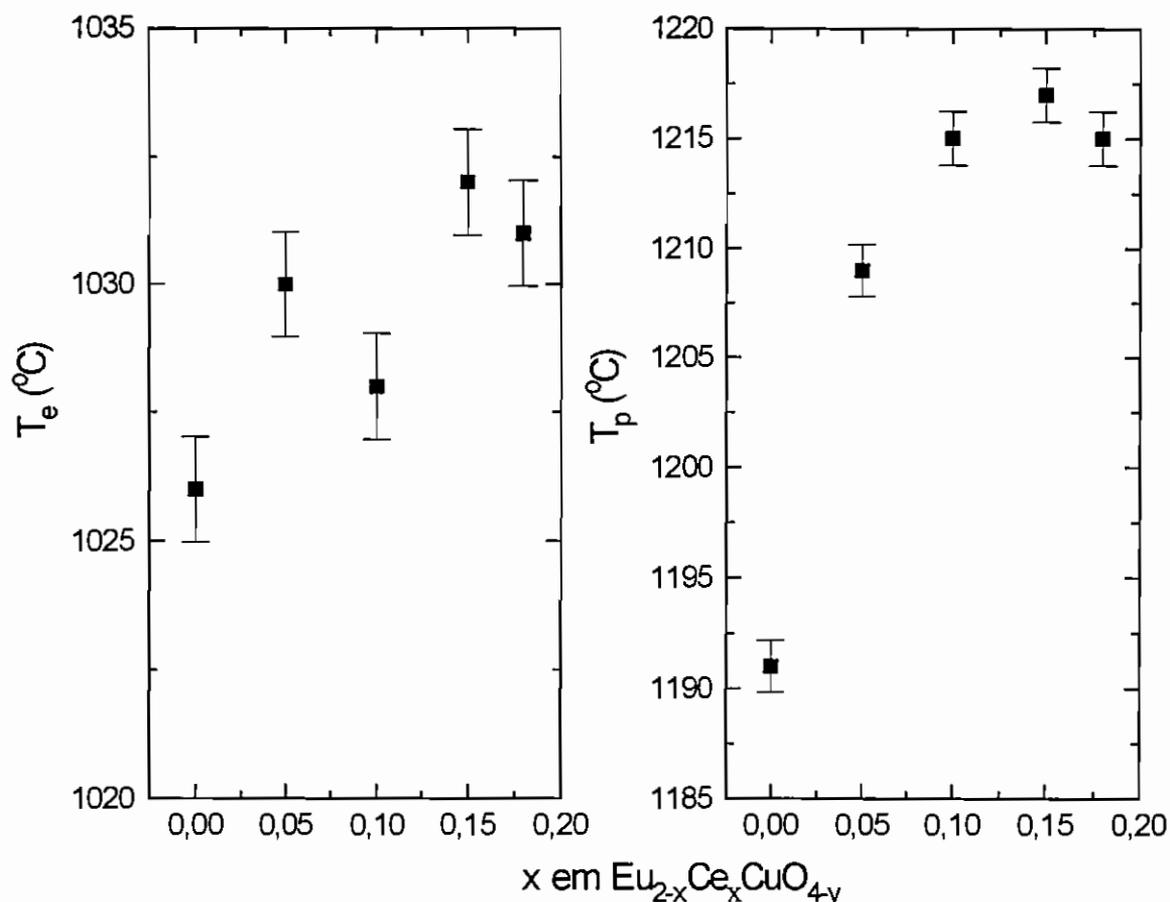


Figura 4.1.7 – Temperaturas eutética (T_e) e peritética (T_p) das amostras policristalinas de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) determinadas a partir de medidas de análise térmica.

temperaturas eutética e peritética, mais conclusivamente na peritética, são mais uma evidência da substituição de Eu por Ce na estrutura T'. Uma vez que há a substituição efetiva do Eu por Ce na estrutura cristalina de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), acredita-se que as temperaturas de formação de fase peritética e eutética sejam dependentes desta concentração. Ainda, os resultados revelam que a T_e parece ser pouco sensível a esta pequena substituição, mas a variação na T_p pode atingir 20 °C, o que não poderia ser decorrente de imprecisão na medida. Sendo assim, pode-se concluir que a variação da T_p é mais uma evidência experimental da efetiva substituição de Eu por Ce nestas séries. Comportamentos similares aos mostrados na Figura 4.1.7 já foram observados nos compostos $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) [22]. Parece ser importante

salientar que os resultados de análise térmica obtidos na amostra com $x = 0,18$ revelaram um pequeno decréscimo nos valores de T_e e T_p , sugerindo que esta concentração deve ser maior do que o limite de solubilidade. Em qualquer amostra com concentração acima de $x = 0,15$ a substituição de Ce na estrutura T' não deve ser completa, ou seja, as amostras não devem ser de fase única.

Além das variações observadas nos parâmetros de rede a e c e nas temperaturas eutética e peritética em função da concentração de Ce, a largura a meia altura das reflexões de difração de raios X proporcionam informações importantes a respeito do processo de difusão de Ce na estrutura T' . A largura a meia altura das reflexões de Bragg fornece dados sobre o tamanho médio de grãos cristalinos [12, 23] e isto deveria ser função da concentração de Ce nestes materiais. Para analisar a largura de algumas das reflexões de Bragg nestes compostos, foram considerados dois tipos de amostras: i) aquelas na forma de pó, após um tratamento térmico de $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h; e ii) pó das pastilhas tratadas a $980\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h.

A largura a meia altura (LMA) das reflexões (006) e (200) de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) na forma de pó são mostradas na Figura 4.1.8-a. Pode-se observar através da Figura em questão que a largura da reflexão (006) apresenta um aumento monotônico com o aumento da concentração de Ce, enquanto a largura da reflexão (200) mantém-se praticamente constante em função da concentração de Ce. Estes comportamentos diferentes indicam que o grau de ordenamento cristalino na direção cristalográfica c tende a decrescer com o aumento da concentração de Ce, enquanto aquele referente a direção do plano $a - b$ mantém-se praticamente constante.

A largura a meia altura das reflexões (006) e (200) do pó das amostras prensadas em forma de pastilhas são mostradas na Figura 4.1.8-b. Observa-se nesta Figura que nas amostras cuja a concentração de Ce varia entre

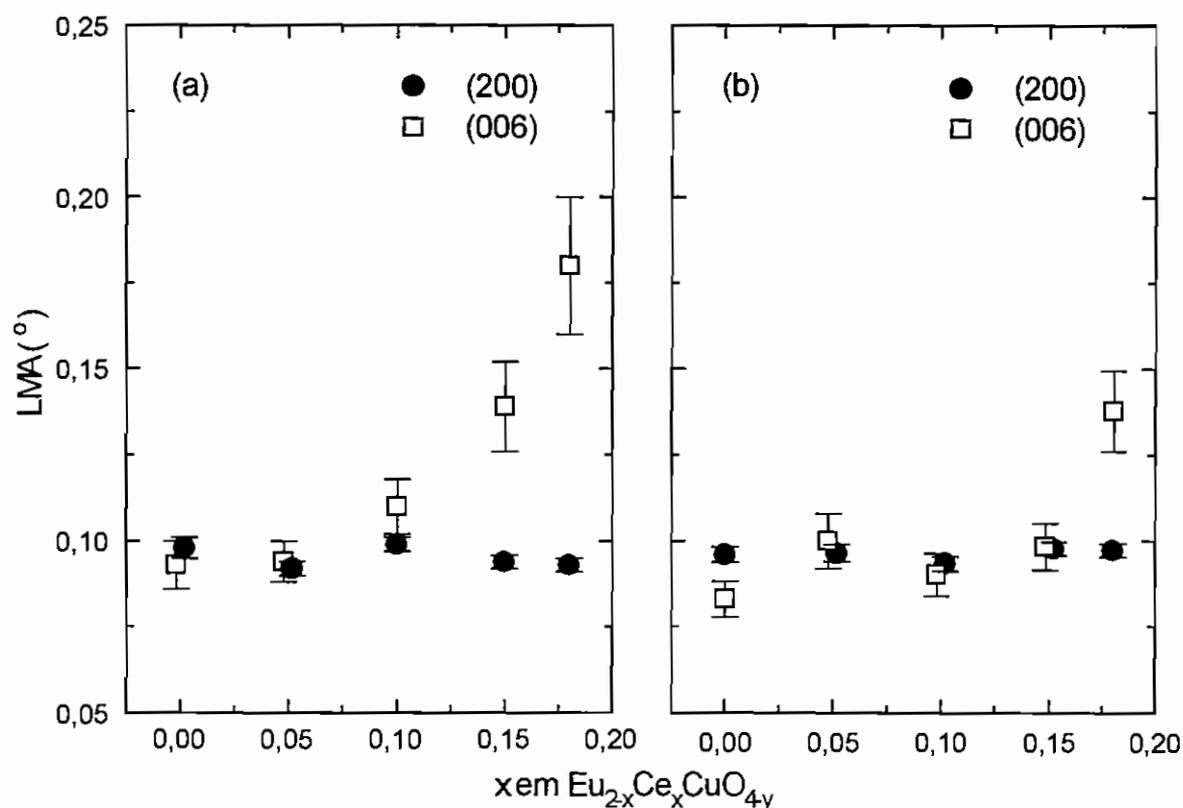


Figura 4.1.8 – Largura a meia altura (LMA) das reflexões (200) e (006) de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) das amostras na forma de: a) pó tratado a 950 °C por 48 h e b) pó da pastilha tratada ao ar a 980 °C por 48 h.

$0,05 \leq x \leq 0,15$, a LMA da reflexão (006) decresce sensivelmente em magnitude quando comparada às amostras analisadas na forma de pó que sofreram tratamento térmico a 950 °C. Este comportamento indica definitivamente um maior ordenamento cristalino na direção c nas amostras sinterizadas em temperaturas mais altas. Os dados sugerem ainda, que os tratamentos térmicos prolongados tendem a favorecer uma distribuição mais homogênea do Ce na rede cristalina, estimulando e promovendo crescimentos ordenados de grãos cristalinos. Isto não parece ser novidade uma vez que dentro de um processo termodinâmico de interdifusão, o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico deve ser o maior possível. Uma análise precisa da Figura 4.1.8 mostra que nas amostras com estequiometria $\text{Eu}_{1,82}\text{Ce}_{0,18}\text{CuO}_{4-y}$ e que sofreram tratamentos térmicos prolongados, os

decréscimos da LMA não foram observados. Este resultado é mais uma consequência do limite de solubilidade do Ce em $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ser menor que $x = 0,18$, ocasionando materiais com mais de uma fase, como é o caso em questão.

Um outro aspecto analisado neste trabalho foi a influência da temperatura de tratamento térmico no processo de difusão de Ce nestes materiais. Os resultados de análise térmica diferencial mostraram que a temperatura peritética é realmente sensível a concentração de Eu substituído por Ce em $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. Para dar suporte a esta afirmação e analisar o processo de substituição de Eu por Ce em função da temperatura de tratamento térmico, são apresentados a seguir os resultados da análise de ATD obtidos em amostras preparadas na composição de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ não tratada e naquelas tratadas ao ar a 500, 700 e 950 °C por um intervalo de tempo de 22 h. Desta forma, a Figura 4.1.9 mostra a dependência da temperatura peritética obtida através das curvas de ATD em função da temperatura de tratamento térmico das amostras. O primeiro resultado, obtido através da medida de ATD do precursor não-tratado, revela que a temperatura peritética equivale a $T_p \approx 1214$ °C. Nota-se também que nas amostras tratadas termicamente a 500 °C e a 700 °C ao ar por 22 h, T_p decresceu em relação a amostra não tratada, atingindo um valor muito próximo de 1206 °C. Este valor equivale a uma amostra com $x < 0,05$, quando comparado com os resultados de T_p em função da concentração de Ce mostrado na Figura 4.1.7. Por outro lado, com um tratamento térmico em torno de 970 °C, T_p volta a atingir o valor esperado para a concentração de $x = 0,15$, ou seja, $T_p \approx 1215$ °C. Estes resultados indicam que a substituição do Ce na estrutura de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ realmente depende da temperatura de tratamento térmico a que são submetidas as amostras. Parece claro, portanto, que a substituição completa do Ce na estrutura depende da história térmica do composto. Isto deve ser refletido na T_p ou seja, amostras

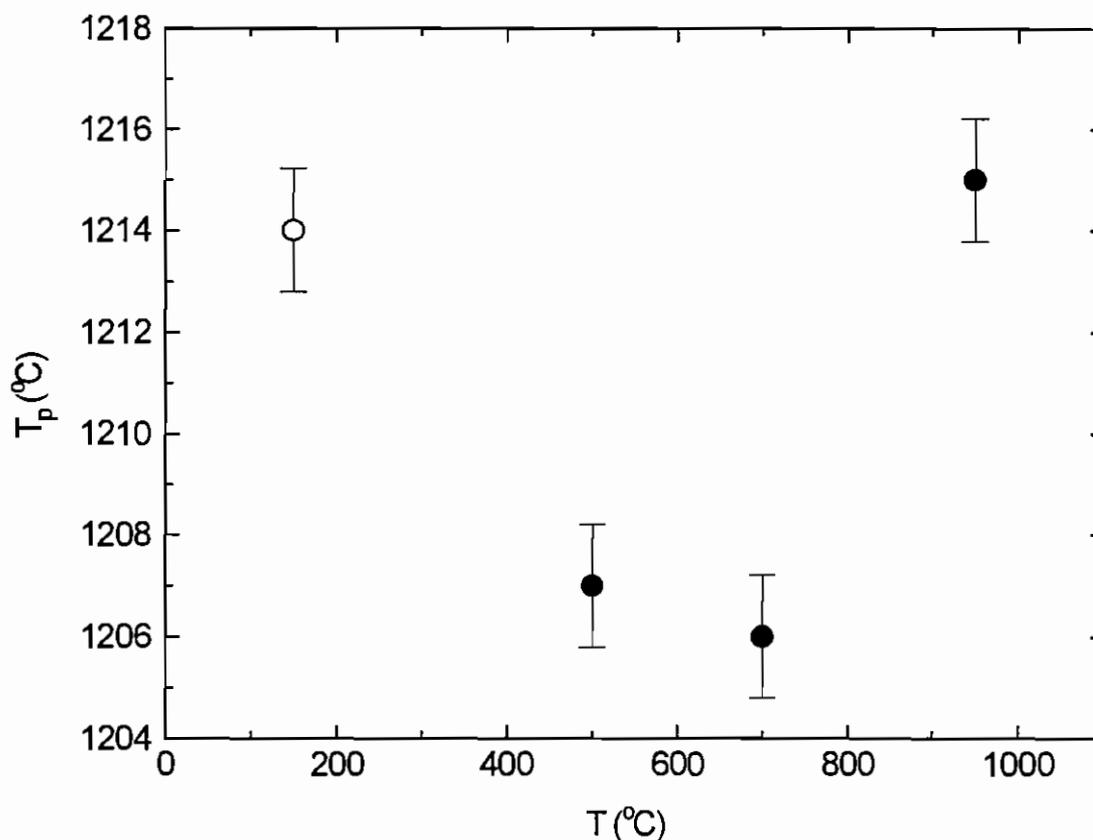


Figura 4.1.9 – Temperatura peritética (T_p) em função da temperatura de tratamento térmico dos compostos $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ não-tratada (círculo vazio) e tratada nas temperaturas $T = 500\text{ °C}$, 700 °C e 950 °C por 24 h.

tratadas a temperaturas mais baixas apresentam substituição de Eu por Ce não na estequiometria desejada, e portanto, com T_p menores, uma vez que T_p aumenta com a concentração de Ce. De forma mais clara, parece que o processo de substituição de Eu por Ce ocorre gradativamente, ou seja, a cinética é lenta e que os tratamentos térmicos da fase de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) formada durante a preparação por sol-gel na etapa de ignição já revela uma parcela de Ce difundido na estrutura. Entretanto, este pó não é monofásico e ainda contém óxidos simples de Eu, Cu e Ce, como observado na Figura 4.1.3-a. Quando submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas de 500 °C e 700 °C , ocorre a reação de Eu_2O_3 e CuO para a formação da fase

$\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), mas sem contudo ocorrer a difusão completa de Ce, como já observado nos resultados mostrados na Figura 4.1.3-c. Somente com um tratamento térmico em temperaturas da ordem de 950 °C obtém-se a difusão completa de Ce na estrutura T', sendo estas temperaturas bem abaixo da temperatura eutética do sistema que é de aproximadamente 1050 °C.

Assim, parece ser possível concluir dos resultados combinados de difração de raios X e análise térmica diferencial obtidos em diversas amostras submetidas a diversos tratamentos térmicos, que a difusão completa de Ce na estrutura T' ocorre após o tratamento térmico de 950 °C por 22 h. Este valor de temperatura é, como dito acima, bem inferior a temperatura eutética deste sistema ($T_e \approx 1050$ °C). Uma vez determinadas as condições mínimas para a difusão de Ce na estrutura T', ou seja, as condições necessárias para a perfeita estequiometria catiônica dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), é necessário uma atenção também ao aspecto aniônico destas séries, ou seja, relativo a saída e entrada do oxigênio na estrutura T'. Isto parece ser, na verdade, essencial para um melhor entendimento das propriedades supercondutoras destes materiais uma vez que a supercondutividade somente é observada após uma redução destes compostos em temperaturas da ordem de 950 °C [24]. De fato, a importância das variações aniônicas nestes materiais é notada particularmente nos compostos $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ ($y \approx 0,20$), cuja a dopagem é puramente aniônica e os materiais pertencentes a esta família apresentam supercondutividade abaixo de 27 K [25, 26]. Sendo assim, na próxima Seção serão apresentados alguns resultados obtidos em amostras que foram submetidas a tratamentos térmicos em diferentes atmosferas, com o intuito de apresentarem diferentes concentrações de oxigênio.

1.3. Efeitos da atmosfera de tratamento térmico em compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

Com o objetivo de estudar a influência provocada por possíveis alterações na concentração de oxigênio nestes compostos, amostras de diversas estequiometrias foram submetidas a tratamentos térmicos em altas temperaturas (950 e 1020 °C) e sob diferentes atmosferas. Parece importante lembrar que os compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) apresentam supercondutividade quando submetidos a um processo de redução que consiste de um tratamento térmico em torno de 950 °C e seguido por um resfriamento rápido do material (da ordem de 2 h) até o mesmo atingir a temperatura ambiente [24]. Sendo assim, foram feitas diversas medidas de difração de raios X nos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) tratados em diferentes atmosferas: argônio, ar ou oxigênio. Pode-se dizer em relação a estas medidas que as amostras analisadas mostraram ser de fase única e não apresentam variações significativas, nem na posição de suas reflexões, nem nas correspondentes intensidades. Este resultado é esperado, pois diversas medidas de difração de raios X e de nêutrons em compostos isomórficos e sujeitos aos mesmos tipos de tratamentos térmicos descritos aqui também não revelaram alterações significativas nos seus diagramas [27]. Por outro lado, a análise térmica diferencial mostrou-se sensível a pequenas variações na quantidade de oxigênio da estrutura nas amostras submetidas a altas temperaturas ($T > 1000$ °C).

As amostras estudadas aqui foram preparadas na estequiometria $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e tratadas a 950 °C ao ar por 24 h e foram submetidas a análise térmica diferencial (ATD) em atmosferas de argônio, oxigênio e em ar. Abaixo de 1000 °C, não foram observadas alterações significativas nas curvas de ATD. Por outro lado, acima de 1000 °C, as curvas obtidas mostraram

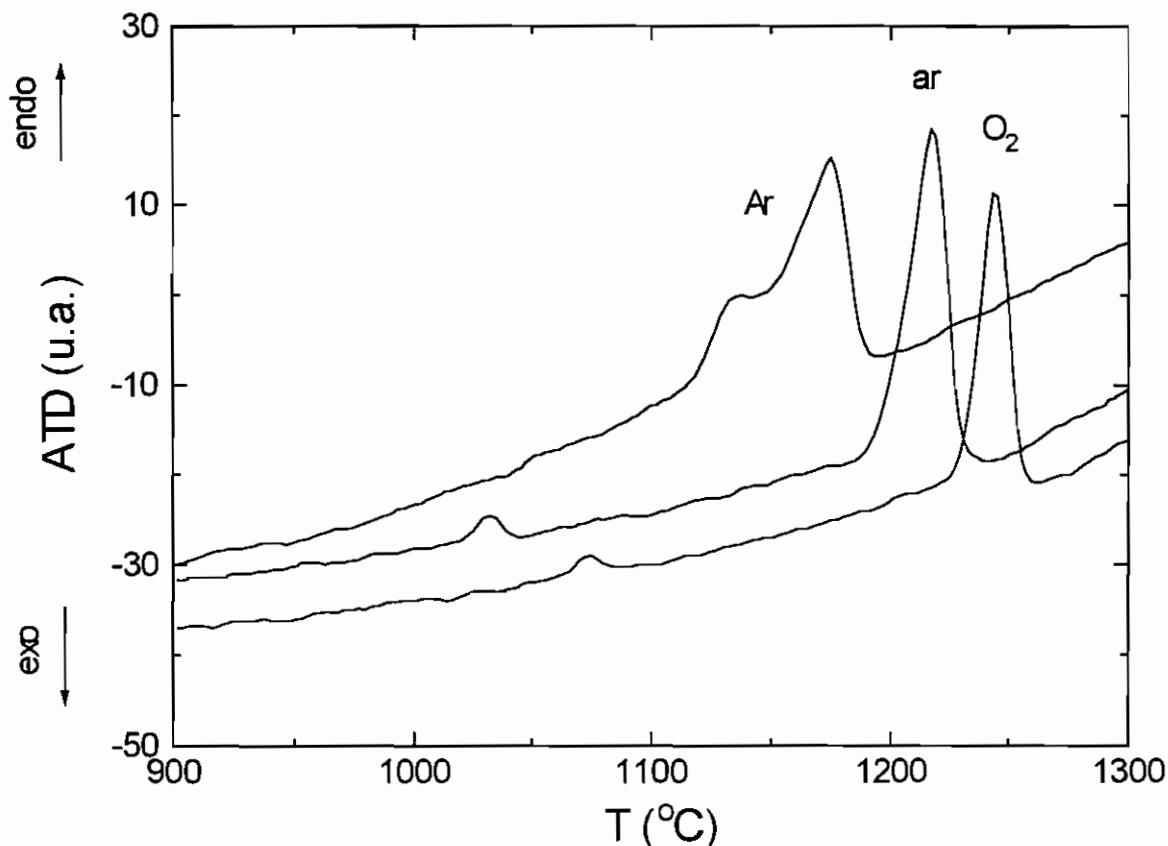


Figura 4.1.10 – Curvas de análise térmica diferencial (ATD) das amostras de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$ nas atmosferas de: argônio (Ar), ar e O_2 .

variações na temperatura eutética (T_e) e na temperatura peritética (T_p), como pode ser visto na Figura 4.1.10. Enquanto T_e na amostra medida ao ar foi de aproximadamente $1020\text{ }^\circ\text{C}$, na amostra medida em oxigênio, T_e apresentou valores próximos de $1070\text{ }^\circ\text{C}$. De forma análoga, a T_p variou significativamente, de $1215\text{ }^\circ\text{C}$ na amostra medida em ar, para $1250\text{ }^\circ\text{C}$ na amostra medida em oxigênio. Por outro lado, na amostra medida em argônio, observou-se o desaparecimento do pico associado a T_e e houve o aparecimento de dois picos sobrepostos entre $1120\text{ }^\circ\text{C}$ e $1180\text{ }^\circ\text{C}$. O pico endotérmico à temperatura de $1120\text{ }^\circ\text{C}$ está associado a presença de Cu_2O e sugere a decomposição da fase em altas temperaturas, como já observado por outros grupos [10].

A análise termogravimétrica, feita nas mesmas condições da análise

térmica diferencial, revelou perdas de massa nas vizinhanças da temperatura eutética de 0,4 % durante o aquecimento ao ar e 3,5 % em O₂. Na amostra analisada em atmosfera de argônio, houve ganho de massa de aproximadamente 1 % até a temperatura de aproximadamente 1000 °C, a partir da qual houve uma queda de aproximadamente 2 % até a temperatura de 1300 °C.

Os produtos das amostras medidas por ATD foram analisados por difração de raios X e são mostrados na Figura 4.1.11. Os resultados obtidos equivalem a um tratamento térmico feito a aproximadamente 1350 °C, por um breve intervalo de tempo de 1 hora, nas atmosferas de argônio, oxigênio e ao ar. Os difratogramas das amostras analisadas em oxigênio (Figura 4.1.11-a) ou ao ar (Figura 4.1.11-b) mostraram uma decomposição parcial da estrutura T', como pode-se constatar a partir da presença dos picos de Eu₂O₃. Esta decomposição parcial pode ser explicada, uma vez que a amostra atingiu a fase líquida durante a medida de ATD. Por outro lado, na amostra medida em argônio, observou-se uma decomposição total da amostra. Esta decomposição é evidenciada pelo aparecimento de reflexões de Eu₂O₃ e Cu₂O. Houve portanto, a redução de CuO para Cu₂O, como discutido anteriormente.

Sendo assim, pode-se concluir que os tratamentos térmicos feitos em temperaturas acima de 1100 °C em Eu_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y} resultam em amostras com mais de uma fase. Estas fases foram identificadas como a fase T' e os óxidos simples de Cu e Eu.

1.4. Propriedades estruturais de compostos Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} (0 ≤ x ≤ 0,18)

Como já visto nas Seções 1.2 e 1.3, nos compostos Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} (0 ≤ x ≤ 0,18), a variação estrutural é observada através de dois processos: substituição de Eu por Ce e tratamentos térmicos em diferentes atmosferas. A

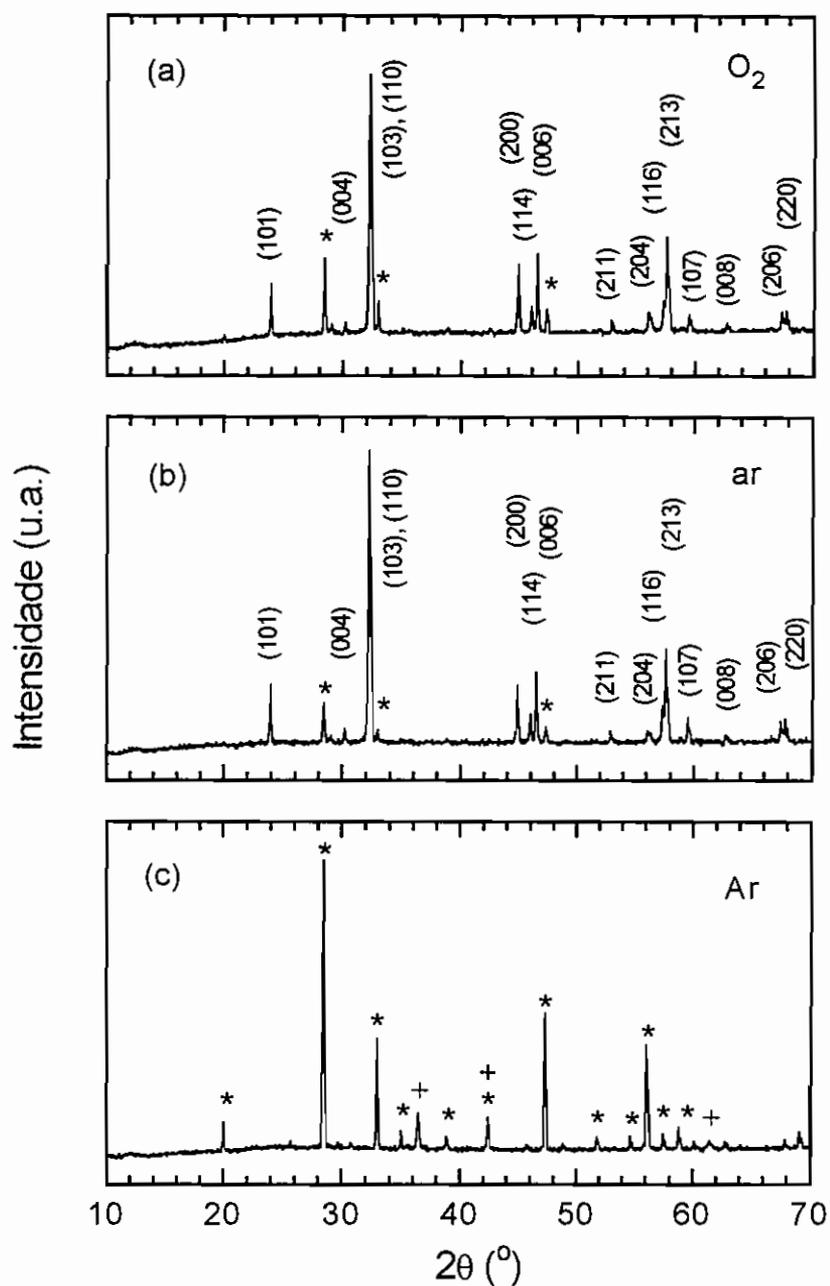


Figura 4.1.11 – Difratomogramas dos produtos de análise térmica diferencial de $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ feitas em atmosferas de: argônio (Ar), ar e O_2 . As reflexões indexadas pertencem a fase $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. As reflexões marcadas por (*) e (+) foram associadas a Eu_2O_3 e Cu_2O , respectivamente.

variação de Ce na estrutura $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) pode ser facilmente detectada através da variação nos parâmetros de rede. Entretanto, os tratamentos térmicos em diferentes atmosferas não promovem variações

significativas nos difratogramas, de forma que a alteração na quantidade de oxigênio nestes materiais parece ser difícil de ser estudada através de técnicas como a difração de raios X. Por outro lado, pequenas alterações nos parâmetros estruturais, tais como o grupo espacial, os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas fracionárias podem ser detectadas pelo método de Rietveld de refinamento de estruturas. Neste contexto, os diagramas de raios X de várias amostras das séries de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) foram refinadas para um estudo sistemático das alterações provocadas pela substituição de Eu por Ce. Esta discussão será iniciada pelos resultados da Figura 4.1.12 que mostra um difratograma obtido em uma amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratada a 980°C por 48 h ao ar e o resultado de refinamento Rietveld. A curva resultante do refinamento está representada em linha contínua sobre os pontos obtidos experimentalmente. A diferença entre as intensidades medidas e calculadas é mostrada na parte inferior do gráfico. O difratograma mostra, além das reflexões de Bragg da fase esperada, as reflexões do óxido de magnésio, MgO , usado como padrão interno para a correção de eventuais deslocamentos das reflexões de Bragg.

Os diversos parâmetros estruturais refinados são mostrados na Tabela 4.1.1. Esta contém os parâmetros de rede a e c , o volume da célula unitária, a coordenada atômica média z ocupada por Eu e Ce, o fator de ocupação nessas coordenadas atômicas, os fatores de ajuste calculado (R_{wp}), esperado (R_{exp}), e a razão S entre R_{wp} e R_{exp} obtidos com o refinamento. Os parâmetros de vibração térmica B dos átomos foram mantidos constantes, assumindo valores da literatura [28, 29] e mostrados na Tabela 3.1.4. A qualidade do ajuste foi considerada satisfatória, com o fator de concordância S entre 1,1 e 2,1 nas amostras com $0 \leq x \leq 0,15$ e $S = 2,6$ para amostra com $x = 0,18$. Isto significa que o fator de ajuste calculado (R_{wp}) é próximo do fator esperado (R_{exp}) nos refinamentos feitos nas amostras com $x \leq 0,15$. Na amostra

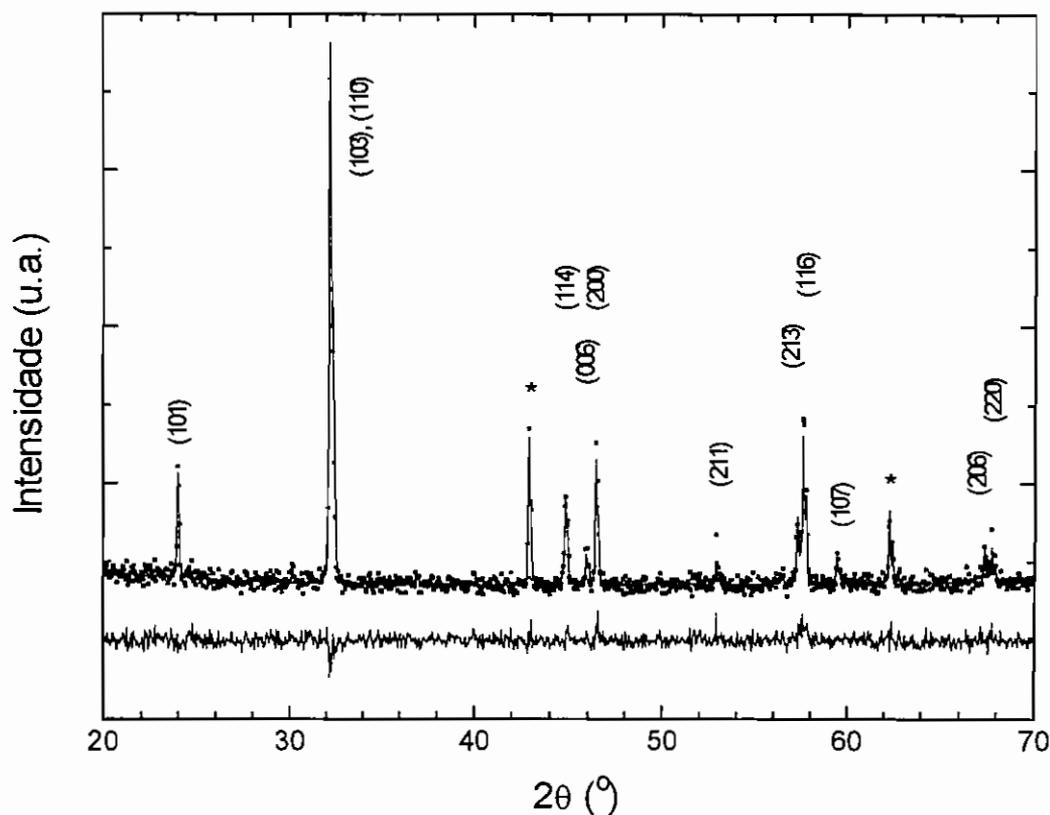


Figura 4.1.12 – Resultado de refinamento Rietveld de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. As reflexões marcadas por (*) indicam a fase MgO , usada como padrão interno.

com $x = 0,18$, acredita-se que o refinamento não foi melhor, uma vez que a composição real de Ce nesta amostra deve ser inferior a $x = 0,18$. Os valores de r^{TR} representam o raio iônico médio dos átomos de Eu e Ce, considerando-se as proporções presentes nos compostos analisados.

A boa concordância do diagrama refinado com o experimental, representado pelo baixo valor do fator de concordância S , indica que qualquer variação ou distorção em relação ao grupo espacial $I4/mmm$ é improvável nestes compostos. Para a verificação de possível distorção na rede, foi feita uma medida de difração de raios X de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ no intervalo angular maior, entre $20 \leq 2\theta \leq 128^\circ$. O resultado de refinamento mostrou uma boa concordância com os dados experimentais e não se observou tendências de distorções do grupo espacial $I4/mmm$, como as apresentadas por exemplo, pelo

Tabela 4.1.1 – Resultados de refinamento Rietveld dos compostos: $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

	$x = 0$	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,15$	$x = 0,18$
a (Å)	3,9025	3,9049	3,9074	3,9085	3,9090
c (Å)	11,910	11,890	11,869	11,850	11,852
V (Å ³)	181,38	181,30	181,22	181,03	181,11
Eu: n	0,925	0,975	0,950	0,925	0,910
z	0,3478	0,3508	0,3517	0,3510	0,3525
Ce: n	0	0,025	0,050	0,075	0,090
z	–	0,3508	0,3517	0,3510	0,3525
R_p (%)	7,48	6,06	8,28	6,68	8,66
R_{wp} (%)	12,31	7,73	14,13	8,38	15,42
R_{exp} (%)	6,37	6,52	6,78	7,77	5,98
S	1,93	1,19	2,08	1,08	2,58
r_{TR} (Å)	1,066	1,064	1,061	1,059	1,057

composto $\text{Gd}_2\text{CuO}_{4-y}$ [30]. Estes resultados mostraram que os compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) são isoestruturais às fases $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$). Ainda, a excelente concordância entre os refinamentos obtidos, no mesmo material, mas com dados angulares entre $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ e $20 \leq 2\theta \leq 128^\circ$, mostrou que os diagramas tomados entre $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ são suficientes para um refinamento preciso nestas famílias.

Em relação ao refinamento em si, é importante salientar que as coordenadas atômicas fracionárias de Cu, O(1) e O(2) no grupo espacial $I4/mmm$ são fixas, nas posições (0, 0, 0), (0, 1/2, 0) e (0, 1/2, 1/4), respectivamente. O único parâmetro livre neste conjunto de variáveis corresponde a coordenada z do lantanídeo (Ln) na posição cristalográfica (0, 0, z). Na Figura 4.1.13 são mostrados os valores desta coordenada em função da concentração de Ce obtidos através do refinamento estrutural em diversas amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$). O valor de z tende a

crescer com o aumento da concentração de Ce. Dada a estrutura T' mostrada na Figura 2.2.2, conclui-se que o aumento do parâmetro z com o aumento da concentração de Ce corresponde a uma aproximação do Ce ou Eu aos planos de CuO_2 .

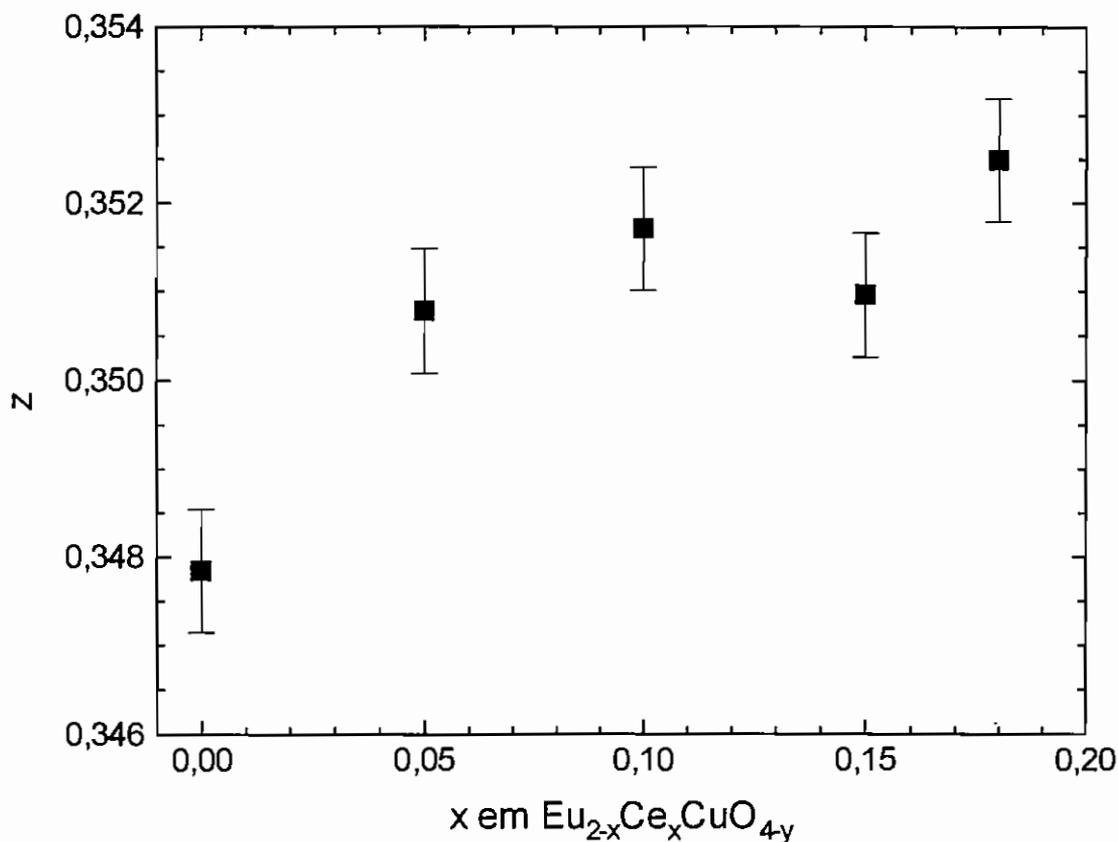


Figura 4.1.13 – Coordenada fracionária z em função de x nos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

Quanto à ocupação dos sítios de oxigênio na estrutura T' alguns aspectos devem ser considerados, uma vez que a quantidade de átomos de oxigênio na estrutura é uma variável importante nas propriedades supercondutoras destes materiais. Baseado em resultados experimentais que permitem concluir que a variação de oxigênio na estrutura é pequena, da ordem de $y \approx 0,02$, seria extremamente difícil detectar alguma variação estrutural significativa pelo método de difratometria de raios X, já que esta é uma técnica que analisa a média de uma área superficial do material e não localmente, ou seja, da ordem

de dezenas de Å. Sendo assim, e como esperado, as posições das reflexões e os parâmetros de rede não apresentaram variação apreciável quando o refinamento foi feito com pequenas alterações da concentração de oxigênio nos seus sítios correspondentes. Ainda, nas amostras sujeitas a tratamentos térmicos em diferentes atmosferas, não foram observadas alterações significativas nos seus parâmetros estruturais refinados. Desta forma, foi possível concluir que possíveis alterações, em pequenas concentrações de oxigênio nestes materiais, não resultam em alterações significativas nas posições angulares de seus diagramas de raios X.

Entretanto, com o objetivo de analisar possíveis variações nas intensidades das reflexões devido a pequenas alterações nas concentrações de oxigênio, foram feitas simulações de difratogramas em duas situações: i) estrutura com oxigênio completo nas posições O(1) e O(2); e ii) com oxigênio excedente no sítio cristalográfico que corresponde ao ápice da pirâmide formada por Cu e O, o sítio $4e$ [31, 32]. Uma análise precisa destes diagramas teóricos realmente demonstrou uma pequena diferença na intensidade dos picos de difração das amostras simuladas. Entretanto, esta diferença foi menor do que 0,5 %, o que significa um valor inferior à precisão na intensidade de uma medida, que é da ordem de 1 a 2 %. Variações desta ordem não são detectadas nos diagramas experimentais, pois, estão abaixo da sensibilidade da técnica, portanto, a presença ou não de oxigênio na posição do ápice da pirâmide formada pelo Cu e O também não foi confirmada. Embora as técnicas cristalográficas não sejam sensíveis na detecção de pequenas variações de oxigênio na estrutura T' , é curioso observar que a variação de $y \approx 0,02$ altera significativamente as propriedades físicas destes materiais. A mais importante delas é que os materiais reduzidos são supercondutores e os não reduzidos são semicondutores. Isto será discutido na próxima Seção.

Um outro aspecto importante em relação às propriedades

cristalográficas destes materiais, e que aparece constantemente nas discussões destes compostos na literatura, é a presença de modulação na estrutura cristalina do tipo T'. Nos compostos $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$) foram observados indícios de modulação estrutural em alguns monocristais caracterizados por difração de elétrons [33–36], porém, em outros estas possíveis modulações estruturais não foram confirmadas [27]. Nos compostos pertencentes ao sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O [37, 38] a presença da modulação estrutural provoca o aparecimento de picos adicionais nos diagramas de raios X, chamadas de reflexões satélites. Entretanto, nos difratogramas de raios X de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) aqui apresentados e analisados não foi observada nenhuma reflexão satélite. Este resultado indica que, se esta estrutura apresenta modulação estrutural, o fenômeno deve ocorrer a nível local e em áreas extremamente reduzidas, não sendo detectado, portanto, através de difração de raios X.

1.5. Propriedades de transporte de compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

Após a análise feita sob o ponto de vista cristalográfico, as amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) tratadas em diferentes atmosferas foram estudadas sob o ponto de vista de suas propriedades de transporte. Sendo assim, esta discussão será iniciada a partir dos resultados de resistividade elétrica $\rho(T)$ obtidos em função da temperatura das amostras de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$, tratadas a 950 °C por 24 h ao ar (Figura 4.1.14). A primeira observação importante a ser evidenciada nesta Figura concerne a alta magnitude de $\rho(T)$ do composto que varia significativamente, de $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ em 150 K a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ em 50 K. De uma maneira geral, os valores da resistividade elétrica de amostras tratadas em O_2 atingiram magnitudes superiores a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ou $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ no limite de baixas temperaturas (abaixo de 100 K) sendo estas próximas do limite de detecção dos instrumentos de medida utilizados. A Figura 4.1.14 mostra ainda, que o material apresenta um comportamento semicondutor com $\rho(T)$ aumentando consideravelmente com o decréscimo da temperatura. Em relação a esta curva $\rho(T)$, os esforços em associar comportamento encontrado com um processo de condução conhecido foram fadados ao insucesso. Na verdade, não foi possível obter, para todo o intervalo de temperatura investigado, um processo de ativação do tipo Arrhenius ou mesmo de "hopping", como descrito na referência [39].

De uma maneira geral, a substituição do lantanídeo Ln^{+3} por Ce^{+4} ou Th^{+4} corresponde a um processo de injeção de portadores, os quais, acredita-se que sejam elétrons, no plano de CuO_2 da estrutura T' [40]. Desta forma, espera-se que a substituição, mesmo que parcial de Eu por Ce, venha a resultar em menores valores de resistividade elétrica nestes materiais. Em particular, para as concentrações de Ce entre $x = 0,12$ e $x = 0,20$ e quando reduzidos de forma conveniente os materiais além de apresentarem menor

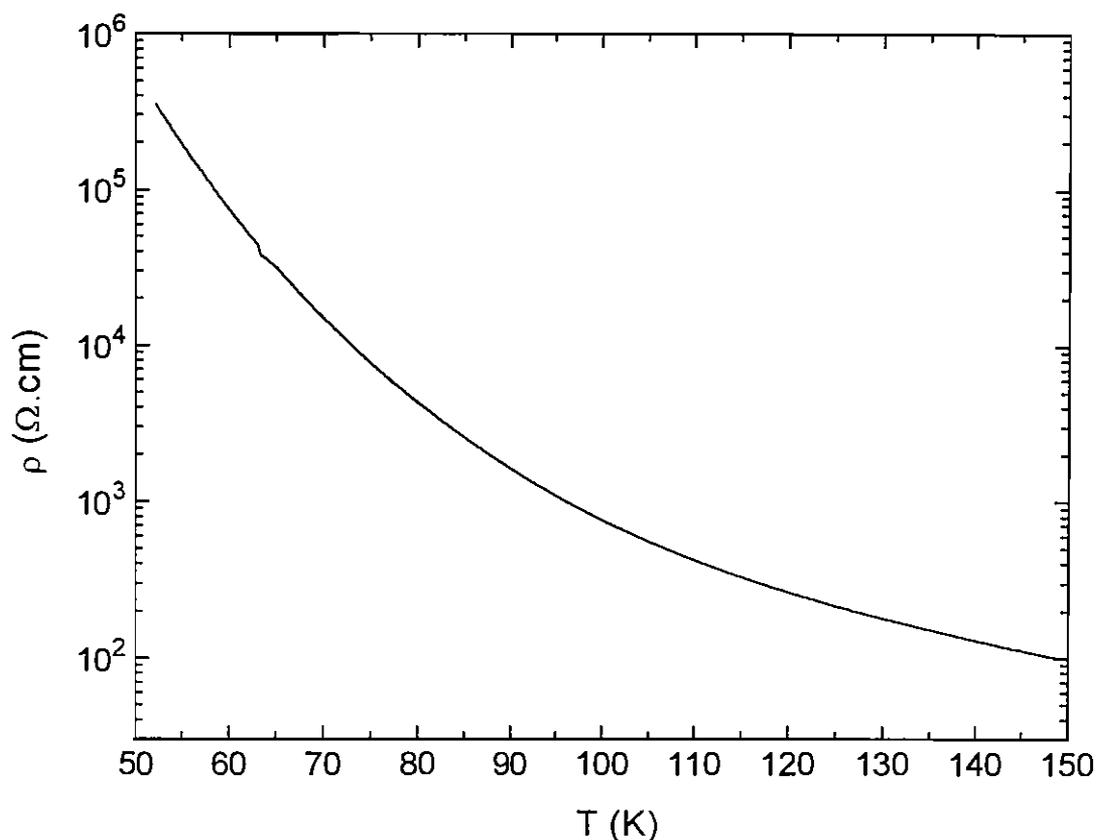


Figura 4.1.14 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ tratada a 950°C em ar por 24 h e resfriada em 2 h.

magnitude de $\rho(T)$, ainda revelam propriedades supercondutoras abaixo de $T_c \approx 13\text{ K}$ [1]. Sendo assim, foram efetuadas medidas de resistência elétrica em função da temperatura em amostras com substituição parcial de Eu por Ce, $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0,05 \leq x \leq 0,18$), e tratadas em O_2 ou ao ar, como mostrado na Figura 4.1.15. A primeira observação importante nesta Figura refere-se ao comportamento de $\rho(T)$ e uma inspeção cuidadosa da Figura revela um crescimento monotônico de $\rho(T)$ com o decréscimo de temperatura em todas as amostras. Este comportamento não difere muito do observado para a amostra de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ e mostrado anteriormente. Por outro lado, as magnitudes de $\rho(T)$ são muito dependentes da atmosfera de tratamento e da concentração de Ce nestas séries. Desta forma, observa-se que as amostras tratadas em O_2 apresentam valores de resistividade elétrica da ordem de

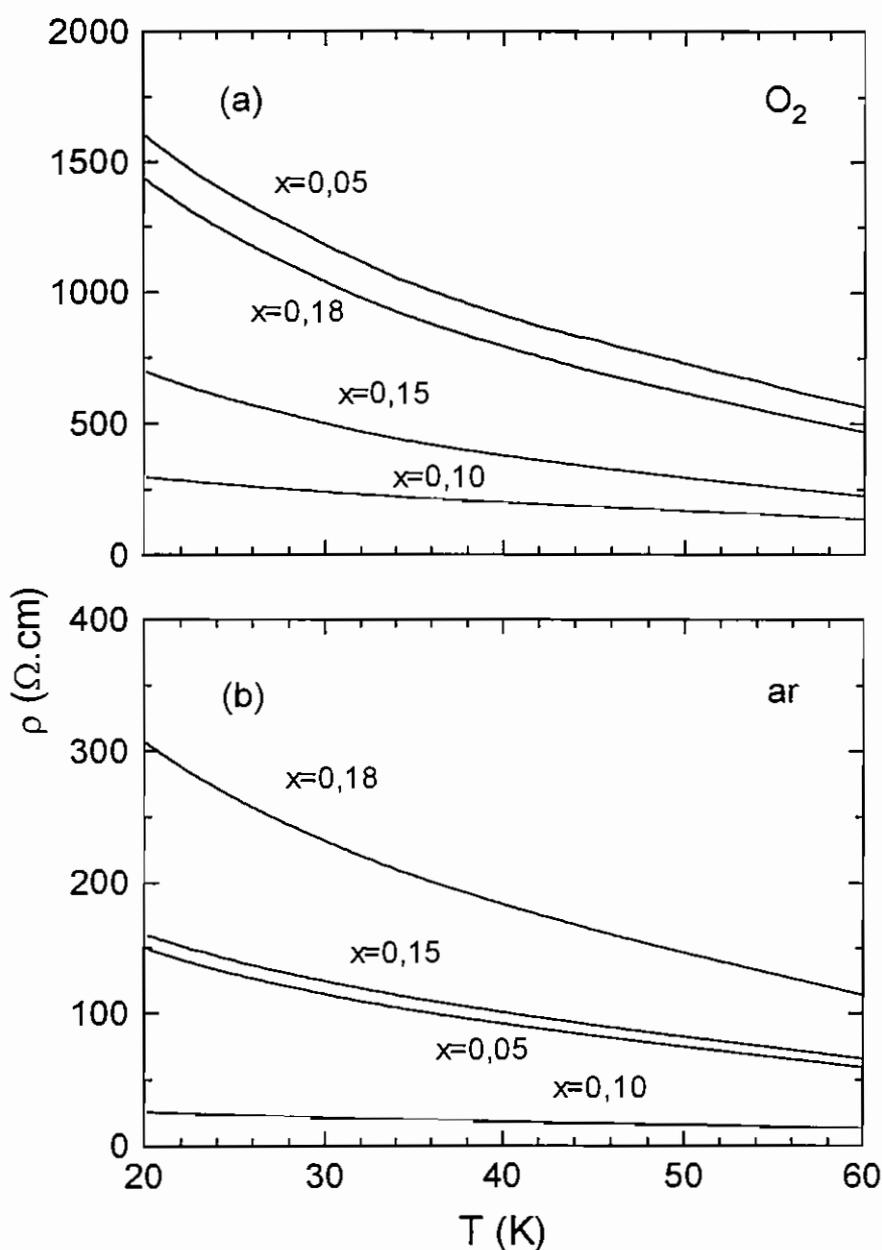


Figura 4.1.15 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0,05 \leq x \leq 0,18$): a) tratadas a 950°C em fluxo de O_2 por 24 h e resfriadas em 8 h; e b) tratadas a 950°C em ar por 24 h e resfriadas em 2 h.

$10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ a $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, enquanto as amostras tratadas ao ar apresentam valores da ordem de $10 \Omega \cdot \text{cm}$ a $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$. Parece importante lembrar aqui que, enquanto a difratometria de raios X não mostrou variações significativas nos parâmetros estruturais de amostras tratadas em diferentes atmosferas, a resistividade elétrica mostrou ser uma técnica eficiente para a detecção da

variação da concentração de oxigênio na estrutura T'. Este resultado está em completo acordo com as curvas de $\rho(T)$ feitas em filmes finos de $\text{Nd}_{1,78}\text{Ce}_{0,22}\text{CuO}_{4-y}$ contendo diferentes concentrações de oxigênio [41] e que foram mostradas na Figura 2.3.5. Acredita-se, portanto, que os materiais submetidos aos dois tipos de tratamentos térmicos, em O_2 e ao ar, apresentam diferentes concentrações de oxigênio nas suas estruturas cristalinas. Resumindo, o tratamento térmico feito em O_2 e ao ar nas amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0,05 \leq x \leq 0,18$) resultou em uma diferença de pelo menos uma ordem de grandeza nos valores de resistividade elétrica dos materiais.

A substituição de Eu por Ce nos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0,05 \leq x \leq 0,18$) também promove mudanças apreciáveis nas curvas de resistividade elétrica. Observa-se uma distinção muito clara entre as curvas de resistividade elétrica de $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, por exemplo. Os compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0,05 \leq x \leq 0,18$) apresentam resistividade elétrica consideravelmente menores do que os compostos $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ em toda a faixa de temperatura estudada. Enquanto a resistividade elétrica do composto $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ varia de diversas ordens de grandeza no intervalo de temperatura entre 50 K e 150 K, nos compostos que contém Ce esta variação é bem menor e ocorre dentro de apenas uma ordem de grandeza. A substituição de Ce^{4+} nos sítios de Eu^{3+} , mesmo que em pequena quantidade, promove a introdução ou injeção de portadores de carga na estrutura, um processo que é refletido no decréscimo da resistividade elétrica do material. Um resultado análogo foi mostrado previamente, na Figura 2.3.6, nos compostos $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$), onde os valores de resistividade elétrica decrescem com a substituição de Nd por Ce. As curvas de resistividade elétrica obtidas e mostradas na Figura 4.1.15 para amostras de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) com diferentes concentrações de Ce não obedecem necessariamente a uma ordem decrescente de magnitudes como função da substituição, ou seja, o

valor de $\rho(T)$ para uma dada temperatura não decresce monotonicamente com o aumento da concentração de Ce. Tal resultado foi atribuído ao fato de que a variação na concentração de Ce é relativamente pequena, ao redor de 2,5 % em relação ao Eu, e efeitos de inomogeneidades do Ce na estrutura e o próprio caráter policristalino dos materiais podem ser responsáveis por estes desvios do comportamento esperado. Em particular, espera-se também que os efeitos da concentração de oxigênio sejam importantes no processo de condução. Sendo assim, e com o objetivo de obter informações em relação a este ponto, amostras de estequiometria $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratadas em diferentes atmosferas e temperaturas foram caracterizadas por medidas de $\rho(T)$. Os resultados destas caracterizações são mostrados na Figura 4.1.16.

Em primeiro lugar parece ser importante esclarecer o motivo pelo qual a estequiometria $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ foi adotada para tal estudo. Ela foi escolhida, uma vez que esta composição fornece os maiores valores de temperatura crítica supercondutora e aparentemente é a estequiometria onde as propriedades supercondutoras são otimizadas nestas séries, quando as amostras são reduzidas de forma adequada [31]. Os tratamentos térmicos feitos nas amostras denominadas de (a) a (e) estão indicados no esquema da Figura 3.1.1. As amostras tratadas em atmosferas oxidantes (tratamentos a e b) apresentaram as maiores magnitudes de resistividade elétrica, atingindo valores da ordem de $10^2 \Omega\cdot\text{cm}$. As amostras que passaram por um tratamento térmico final em atmosfera inerte (tratamentos c, d e e) apresentaram magnitudes menores de $\rho(T)$, de pelo menos uma ordem de grandeza, compreendendo a faixa de $1 \Omega\cdot\text{cm}$ a $10 \Omega\cdot\text{cm}$. Com base nestes resultados e nos mostrados anteriormente, pode-se concluir que existe, portanto, uma forte dependência da resistividade elétrica nestes materiais em função da concentração de portadores, que são criados através de dois mecanismos: i) da substituição parcial de Eu por Ce; e ii) da retirada de uma pequena parcela de oxigênio da estrutura T' .

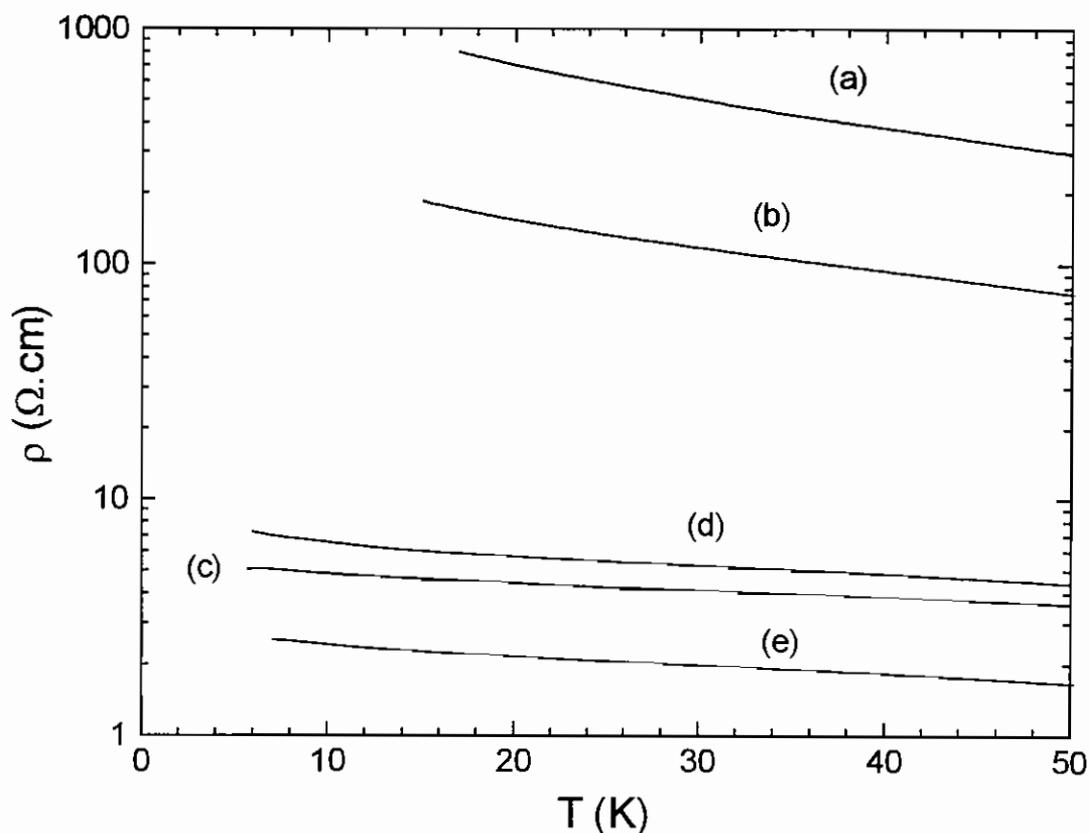


Figura 4.1.16 – Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura obtidas nas amostras de $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ tratadas em diferentes atmosferas.

Através destes resultados, um modelo preliminar de condução elétrica pode ser explorado. Este modelo deve, entretanto, levar em consideração o fato de que portadores são criados através da substituição do Eu^{+3} (ou de modo geral Ln^{+3}) por Ce^{+4} ou Th^{+4} e também da retirada de uma pequena quantidade de oxigênio. Em relação ao primeiro item, espera-se, como no caso geral dos supercondutores de alta temperatura crítica, que a substituição de Ln^{+3} por Ce^{+4} ou Th^{+4} resulte na injeção de elétrons nos planos de CuO_2 , um processo que culmina em uma maior densidade de portadores no plano e conseqüentemente de um menor valor de resistividade elétrica do composto [1]. Porém, parece ser difícil acreditar que este seja o único e definitivo mecanismo responsável pelo crescente processo de metalização destes materiais. Em relação a este ponto, é importante observar os resultados mostrados na Figura 4.1.16. Aqui parece ser importante entender um pouco

mais o processo de redução a que estes materiais são submetidos e tentar extrair informações dele. Uma vez que a redução é necessária para o aparecimento de supercondutividade nestas séries, parece que é importante exaltar que a quantidade de oxigênio retirada durante este processo é pequena, da ordem de 0,02 em um montante da ordem de 4 pertencentes a célula unitária da estrutura cristalina. Portanto, a fração aproximada de átomos de oxigênio retirados do material é da ordem de 0,5 % do total presente no material. Este é um valor muito pequeno, mas não desprezível, uma vez que os materiais só apresentam supercondutividade após esta retirada.

Como foi mencionado no Capítulo II, a remoção de átomos de oxigênio da estrutura deve ocorrer em determinados sítios cristalográficos. Uma inspeção da estrutura cristalina destes materiais (veja Figura 2.2.2) revela que há três sítios possíveis na estrutura T': i) nos sítios de oxigênio O(1) dos planos de CuO_2 ; ii) nos sítios de oxigênio O(2) dos planos do tipo fluorita Ln_2O_2 ; e iii) em um terceiro sítio localizado logo acima dos planos CuO_2 , O(3), que é assumido estar desocupado, como visto em todos os refinamentos estruturais feitos na estrutura T'. Em relação à retirada de oxigênio do sítio O(3), os experimentos de difração de nêutrons em monocristais de $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ reduzidos e não reduzidos revelaram que não há evidência alguma de que os átomos de oxigênio são retirados desta posição cristalográfica [31].

Por outro lado, espera-se que os átomos de oxigênio retirados da estrutura T' não sejam também aqueles pertencentes aos planos de CuO_2 . Isto tem suporte no fato de que tal procedimento acarretaria uma desordem nestes planos cristalográficos onde deve aparecer a supercondutividade. Além disso, sabe-se que desordem tende a suprimir as propriedades de qualquer sistema supercondutor [42].

Por fim, há os átomos de oxigênio pertencentes aos planos de Ln_2O_2 e chamados também de tipo fluorita. Estes deveriam ser os sítios onde a

probabilidade de remoção seria a maior de todas. Entretanto, os átomos de oxigênio pertencentes a estes sítios são importantes no processo conhecido como "super-exchange" no qual uma ordem antiferromagnética de longo alcance dos íons Sm ocorre, por exemplo, em compostos de $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-y}$ [43]. Desta forma, esperaria-se que a remoção dos átomos de oxigênio pertencentes a estes sítios resultariam em alterações em, pelo menos, na temperatura de ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Sm em $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-y}$. Isto não foi observado experimentalmente em medidas de susceptibilidade magnética e calor específico nestes compostos quando submetidos a diferentes tratamentos térmicos [44]. Por outro lado, é possível que devido à pequena quantidade de átomos de oxigênio retirados da estrutura T', nenhuma das técnicas descritas acima tenha sido suficientemente precisa para conclusões, o que torna este ponto ainda obscuro para o melhor entendimento destes materiais.

Da discussão feita anteriormente, conclui-se portanto que, devido à pequena parcela de oxigênio retirado da estrutura T' durante o processo de redução, parece ser impossível determinar de qual sítio cristalográfico os átomos de oxigênio estão sendo retirados. Entretanto, sob o ponto de vista macroscópico, parece ser possível assumir que há regiões no material de onde os átomos de oxigênio são retirados e ao redor destas regiões, ou nas suas vizinhanças, há o aparecimento de supercondutividade. Desta forma o modelo preliminar, como descrito na Ref. 5 e introduzido na Seção 3.3 do Capítulo II, propõe que apenas nas regiões próximas à remoção de oxigênio, há o aparecimento de propriedades supercondutoras. Levando isto em consideração e também o fato de que apenas uma parcela muito pequena de oxigênio é retirada do material, o composto supercondutor deveria ser formado de pequenas regiões supercondutoras rodeadas de material semiconductor, estas últimas pertencentes às regiões ricas em oxigênio. Desta forma, as amostras policristalinas como tratadas aqui seriam análogas a um compósito ou supercondutor granular formado de essencialmente duas fases:

i) uma, com maior fração volumétrica e chamada de matriz semicondutora; e
ii) uma segunda composta de ilhas supercondutoras (em baixas temperaturas) embutidas nesta matriz. Devido à pequena proporção de átomos de oxigênio retirados, espera-se também que estas regiões supercondutoras não coalesçam, ou seja, não toquem umas com as outras, e portanto não formariam um caminho percolativo. Isto significa dizer que sua fração volumétrica supercondutora deve ser abaixo de 30 % [45]. Há diversos resultados na literatura que sustentam este modelo, como a dupla transição resistiva supercondutora, a fração Meissner nunca maior que 30 % em amostras policristalinas, comportamento granular, etc [5]. Neste modelo simplificado, o processo de condução nas amostras policristalinas estaria associado, no estado normal, com o "hopping" de portadores entre estas ilhas metálicas, um comportamento muito parecido com os observados nas Figuras 4.1.15 e 4.1.16.

Neste ponto podemos então, resumir um modelo simples para estes compostos, comparado com a condução no chamado regime dielétrico de sistemas granulares [46]. Este regime caracteriza-se pelo descrito acima no caso particular em que a fração volumétrica da fase metálica ou supercondutora seja abaixo do limite de percolação. Desta forma, o composto não substituído $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ pode ser classificado como isolante e a substituição de Eu^{3+} por Ce^{4+} e remoção de O_2 torna o composto mais metálico. No referido modelo, a introdução de portadores de carga livres dentro de regiões ditas metálicas pode ser associada com a criação e controle do tamanho destas ilhas metálicas que são cercadas de uma matriz com comportamento isolante. As curvas de $\rho(T)$ obtidas nos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) evidenciam que a condutividade deve ser dominada basicamente por um processo ativado termicamente, com um mecanismo predominante de condução por saltos ("hopping") entre estas ilhas metálicas. Este modelo simplificado é suficiente para explicar os resultados

de $\rho(T)$ obtidos em compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e mostrados anteriormente.

Dentro do contexto da discussão, um resultado importante foi obtido em uma amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ reduzida a 1020°C durante 24 h. Os resultados da caracterização deste material através de curvas $\rho(T)$ são mostrados na Figura 4.1.17. Observa-se que o comportamento em temperaturas acima de aproximadamente 7 K é similar aos mostrados anteriormente. Entretanto, observa-se também o início de uma transição supercondutora em temperaturas próximas a $T_{\text{ci}}^{\text{res}} \approx 6,5$ K. Como há apenas uma queda parcial na magnitude de $\rho(T)$ em torno de $T_{\text{ci}}^{\text{res}} \approx 6,5$ K, espera-se que a fração supercondutora deste material seja muito pequena, como descrito acima. De uma forma simplificada, este resultado pode ser compreendido da seguinte maneira: acima de $T_{\text{ci}}^{\text{res}} \approx 6,5$ K, o material é composto de uma pequena fração de fase metálica embutida em uma matriz essencialmente semicondutora. O processo de condução deve ocorrer através de "hopping" dos portadores entre estas regiões metálicas. Nas vizinhanças de $T_{\text{ci}}^{\text{res}} \approx 6,5$ K, as regiões outrora metálicas experimentam uma transição supercondutora e o material exhibe, de forma global, uma queda na magnitude de sua resistência elétrica. Como a fração volumétrica da fase supercondutora é baixa, ou seja, bem abaixo do limite de percolação, o sistema como um todo não alcança o estado de resistência zero.

Na tentativa de obter maiores frações volumétricas supercondutoras nestes compostos, diversas amostras foram preparadas e reduzidas sob diferentes condições. Um resultado importante foi observado em uma amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratada em temperatura de 980°C em O_2 e posteriormente reduzida em argônio (tratamento *d* da Figura 4.1.16). A caracterização através de medida de $\rho(T)$ desta amostra é mostrada na Figura 4.1.18. Observa-se que abaixo de 50 K até aproximadamente 20 K, $\rho(T)$

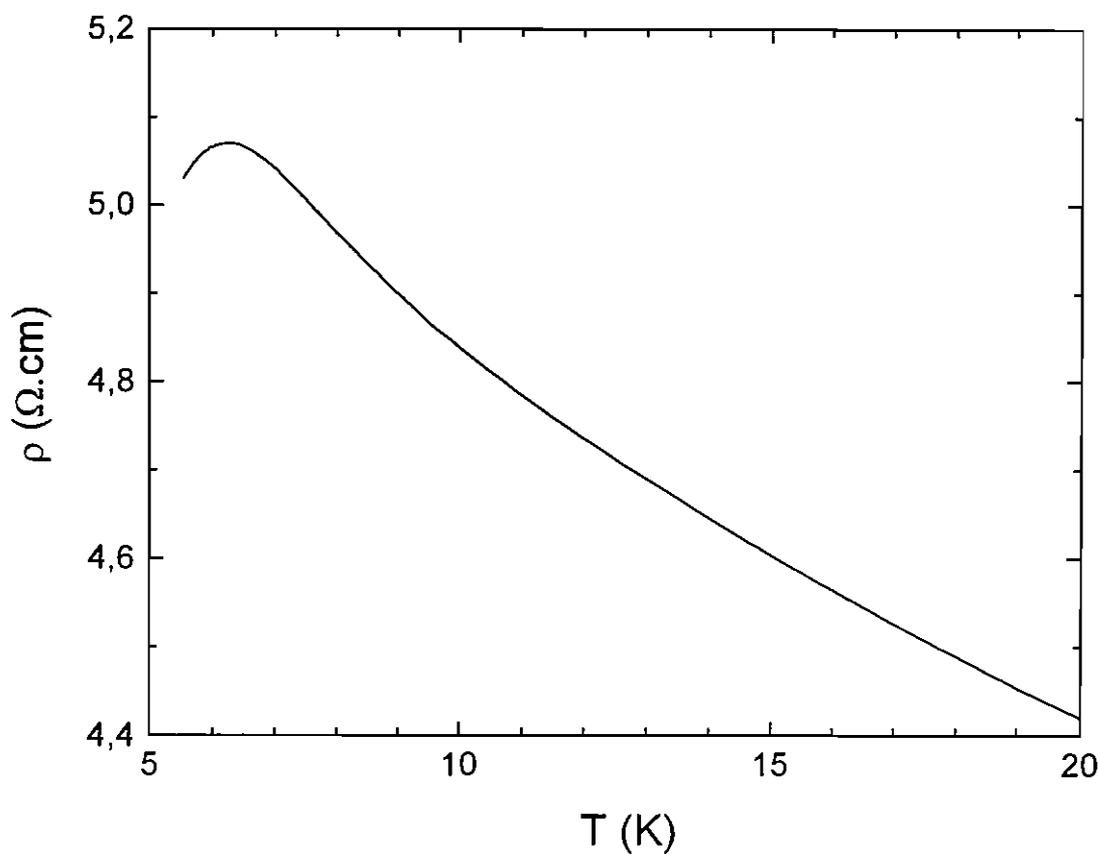


Figura 4.1.17 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura de uma amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ reduzida a 1020 °C em fluxo de argônio por 24 h, seguida de um resfriamento rápido (2 h).

crece monotonicamente com o decréscimo da temperatura, como mostra a Figura. Entretanto, uma inspeção cuidadosa deste resultado revela que abaixo de aproximadamente 20 K, a taxa com que a magnitude de $\rho(T)$ cresce é muito mais acentuada do que em altas temperaturas. A Figura exalta este crescimento através da definição de uma grandeza definida como $\Delta\rho$, que expressa um excesso de resistência elétrica em relação a extrapolação da resistência elétrica entre $25 < T < 50$ K para baixas temperaturas (linha pontilhada na Figura 4.1.18). Este aumento abrupto na resistividade elétrica, abaixo de uma dada temperatura em compostos foi abordado por nós recentemente e revela aspectos importantes destes materiais [47].

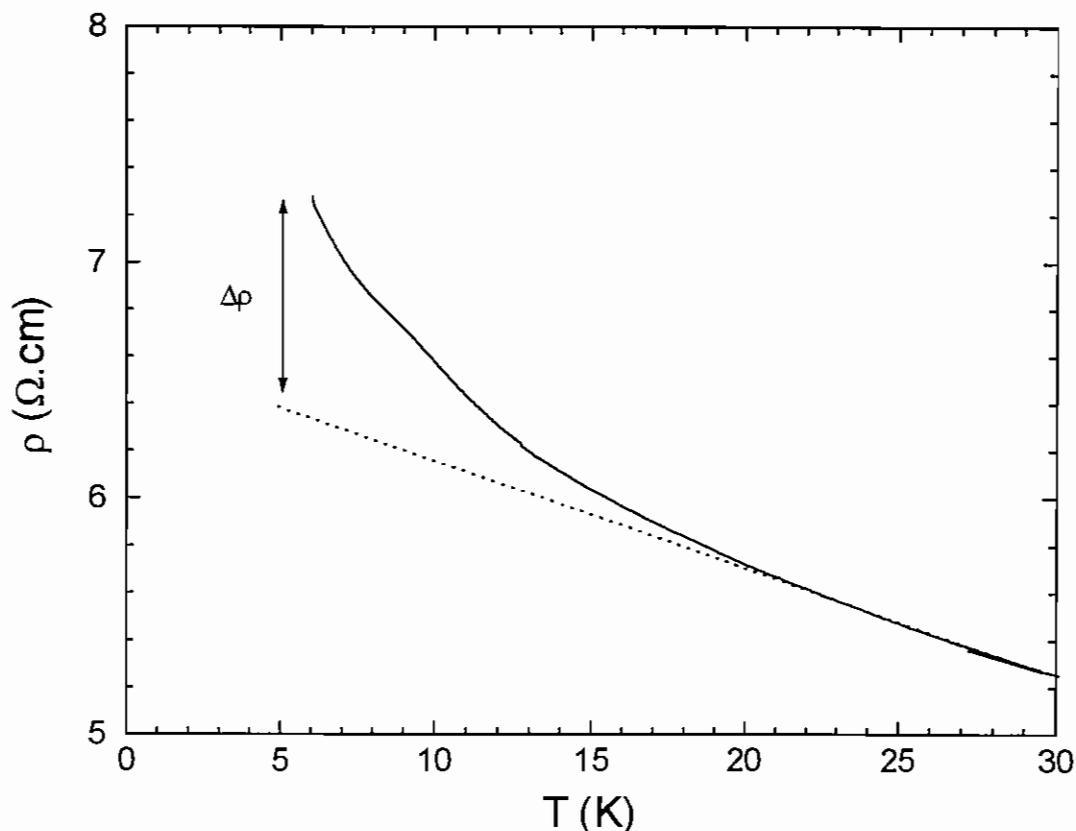


Figura 4.1.18 – Curva de resistividade elétrica em função da temperatura de uma amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratada inicialmente a 950°C em O_2 e em seguida reduzida em fluxo de argônio a 1020°C por 24 h com um resfriamento rápido (2 h).

Seguindo a ref. 47, o aumento abrupto observado nestas curvas de $\rho(T)$ é associado com o desenvolvimento de supercondutividade em regiões isoladas, ou ilhas, nestes materiais. Para discutir este ponto o modelo semi-fenomenológico de dois fluidos deve ser invocado [48]. Este modelo determina que quando um supercondutor é resfriado abaixo da temperatura crítica T_{ci} , os elétrons normais começam a se transformar em super-elétrons, ou condensam-se em pares de Cooper. Nesta situação o supercondutor é constituído por dois fluidos que são assumidos ser não-interagentes: um fluido de elétrons normais e outro de super-elétrons. É evidente que ambas as densidades de elétrons normais (n_n) e de super-elétrons (n_s) são dependentes da temperatura sendo que a soma destas densidades é igual a densidade total de elétrons de condução \underline{n} , ou seja,

$$n_n(T) + n_s(T) = n \quad (4.1)$$

onde em $T = 0$ K, tem-se que $n_n(0) = 0$ e $n_s(0) = n$ e em $T \gg T_{ci}$, $n = n_n$. Da teoria de Ginzburg-Landau [49], a profundidade de penetração $\lambda(T)$ do supercondutor pode ser escrito como:

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

sendo

$$\lambda(0) = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

onde, e é a carga do elétron, m é a massa do elétron, μ_0 é a permeabilidade do espaço livre e n_s a densidade de super-elétrons. Assumindo-se que a equação (4.1) é válida para qualquer $T < T_{ci}$, a partir desta equação pode ser escrito como:

$$\lambda(T) = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s(T) e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.4)$$

A partir de (4.3) e (4.4), a razão entre n_s e n pode ser escrita da seguinte forma

$$\frac{n_s}{n} = \frac{\lambda(0)}{\lambda(T)} \quad (4.5)$$

De (4.2) e (4.5), a dependência da temperatura de n_s é dada por

$$n_s = n \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^4 \right] \quad (4.6)$$

Finalmente, substituindo-se a equação (4.6) na equação (4.1), obtém-se a expressão:

$$n_n \cong n \cdot \left(\frac{T}{T_{ci}} \right)^4 \quad (4.7)$$

Portanto, de acordo com o modelo de dois fluidos, a partir da equação (4.7) conclui-se que a proporção de elétrons normais que permanece no fluido normal abaixo de T_{ci} deve variar com $(T/T_{ci})^4$. A partir deste resultado pode-se obter informações relativas ao comportamento de $\rho(T)$ para um compósito formado por ilhas supercondutoras cercadas de material semicondutor. Para temperaturas $T < T_{ci}$, ocorre a diminuição da densidade de elétrons normais nas regiões supercondutoras e, segundo a equação (4.7), este decréscimo acarreta um aumento na resistência do material proporcional a $(T/T_{ci})^4$. No caso de materiais em que a fração volumétrica supercondutora é pequena, o decréscimo em $\rho(T)$, $T < T_{ci}$, devido a presença de supercondutividade pode ser classificado como desprezível. Por outro lado, a diminuição gradativa dos elétrons normais afeta e muito a condução via "hopping", resultando em um aumento considerável de $\rho(T)$ no limite de baixas temperaturas.

Sendo assim, o aumento abrupto na magnitude de $\rho(T)$ abaixo de aproximadamente 20 K, mostrado na curva da Figura 4.1.18, pode estar associado ao desenvolvimento de supercondutividade em regiões isoladas no composto $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. Uma forma de testar este modelo requer medidas de resistência elétrica na presença de campos magnéticos

relativamente intensos, chamadas de curvas de magneto-resistência. A presença de campos intensos provoca a destruição dos pares de Cooper nas regiões supercondutoras do material e isto acarreta a restituição dos portadores normais. Espera-se, portanto, que haja um decréscimo na resistência elétrica destes materiais no limite de baixas temperaturas. De fato, seguindo a curva mostrada na Figura 4.1.18, espera-se que com o aumento do campo magnético aplicado, $\Delta\rho$ tenda a zero e que a curva em altos campos magnéticos seja coincidente com a descrita como sendo a pontilhada. Isto deve ser evidenciado através de uma magneto-resistência negativa no limite de baixas temperaturas. Os resultados de $\rho(T)$ na presença de campos magnéticos obtidos em amostras de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ são descritos a seguir.

1.6. Propriedades de transporte de compostos $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ em campo magnético aplicado

Como descrito anteriormente, as curvas de $\rho(T)$ na presença de campos magnéticos externos, as chamadas curvas de magneto-resistência, podem ser importantes para a observação de propriedades supercondutoras em compostos do tipo $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. De fato, dos resultados descritos acima, foi impossível associar o aparecimento de supercondutividade em $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) baseado em apenas caracterizações cristalográficas. A partir das medidas de transporte e da aplicação de um modelo granular e da teoria semi-fenomenológica de dois fluidos simples foi possível sugerir a presença de propriedades supercondutoras em $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

Esta discussão será iniciada através dos resultados experimentais de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética em função da temperatura ($\rho(T)$ e $\chi(T)$) obtidos em uma amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ reduzida em 950 °C. Estes resultados são mostrados na Figura 4.1.19. A curva de $\rho(T)$

mostra o comportamento típico observado em amostras policristalinas, ou seja, o aumento de $\rho(T)$ com o decréscimo da temperatura. Entretanto, para temperaturas abaixo de ≈ 20 K, este aumento ocorre de forma muito mais pronunciada. Ainda, observa-se que em temperaturas ao redor de 7 K, $\rho(T)$ passa por um máximo e inicia um decréscimo monotônico até aproximadamente 4 K, a menor temperatura medida neste experimento. De certa forma, as curvas de $\chi(T)$, tomadas nos processos “field-cooled” ou FC e “zero-field cooled” ou ZFC, espelham estas alterações observadas em $\rho(T)$. Em primeiro lugar nota-se que há uma diferença definitiva nas magnitudes das curvas tomadas durante o processo FC (círculos cheios) e ZFC (círculos vazios) abaixo de aproximadamente 25 K. De fato, esta diferença, observada em todos esses óxidos supercondutores, sugere a presença de supercondutividade abaixo de aproximadamente 25 K em pelo menos regiões isoladas do material [4]. Ainda, observa-se uma tendência de decréscimo na magnitude de $\chi(T)$ abaixo de ≈ 9 K. Para discutir esses comportamentos é preciso tecer alguns comentários acerca desses materiais. Se eles são formados por pequenas regiões supercondutoras cercadas por material não supercondutor, espera-se que medidas de susceptibilidade magnética reflitam primariamente o comportamento magnético da susceptibilidade magnética do material de maior fração volumétrica, ou seja, do material não supercondutor. No presente caso, a susceptibilidade magnética deveria então aumentar com o decréscimo da temperatura, como esperado para o comportamento de um íon de Van Vleck como é o caso do Eu. De fato, um comportamento limite seria a ocorrência de um patamar em $\chi(T)$ no limite de baixas temperaturas, como já observado no mesmo composto [2]. Desta forma, a ocorrência de uma queda, mesmo que pequena, na magnitude de $\chi(T)$ sugere fortemente que existe uma contribuição diamagnética nessa amostra em baixas temperaturas. Esta

contribuição seria associada ao desenvolvimento de supercondutividade em regiões isoladas do material.

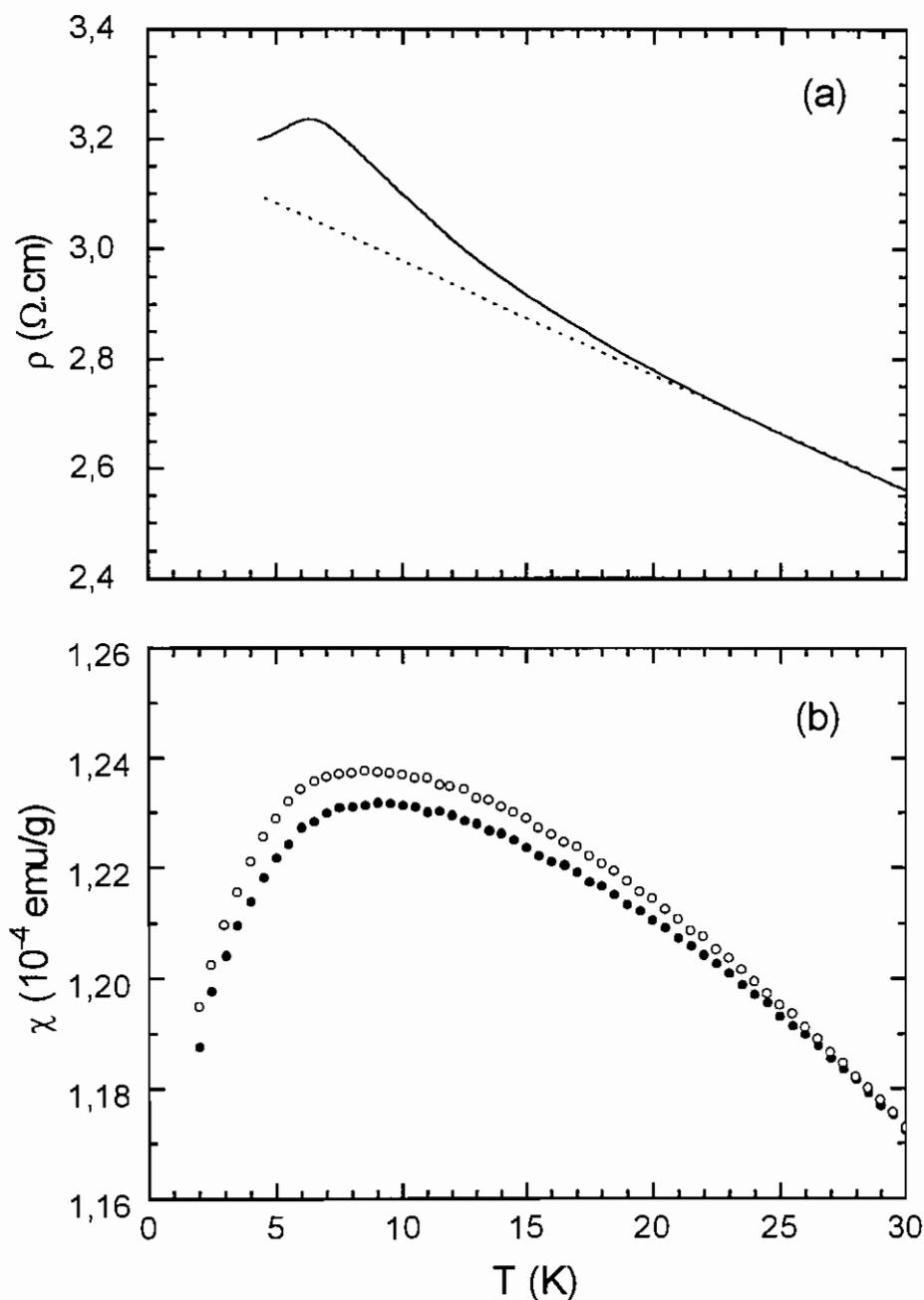


Figura 4.1.19 – Curvas de: (a) resistividade elétrica e (b) susceptibilidade magnética χ em função da temperatura de $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, reduzida a 950 °C.

Sendo assim, a queda observada nas medidas de $\rho(T)$ deve estar também associada com a presença de supercondutividade. Aqui é necessário fazer uma análise cuidadosa desses dados, pois as quedas observadas nas

medidas de $\chi(T)$ e $\rho(T)$ ocorrem em temperaturas diferentes. Isto requer considerações acerca das medidas que foram feitas e seus limites de probação do material a ser analisado. As medidas de susceptibilidade magnética provam os materiais através das contribuições provenientes do desenvolvimento de momento magnético em áreas espalhadas pelo meio. Ao contrário, medidas de resistividade elétrica provam os materiais através de caminhos por onde a corrente elétrica flui. O caso em questão sugere que as fases supercondutora e não supercondutora competem de forma desigual nessas medidas. Provavelmente, devido à baixa magnitude da componente paramagnética do sistema e da alta magnitude do sinal diamagnético (da ordem de $-4\pi\chi(T)$), as contribuições diamagnéticas são observadas em temperaturas mais altas que quando provadas via medidas de transporte. Neste contexto, os dados combinados de $\chi(T)$ e $\rho(T)$ ainda sugerem que há uma grande probabilidade de que regiões supercondutoras existam acima de temperaturas tão altas como 20 K nesses materiais. Isto teria suporte no fato de que há um aumento abrupto em $\rho(T)$ abaixo de ≈ 25 K e que as curvas de $\chi(T)$, tomadas nos processos FC e ZFC, começam a desviar uma da outra em temperaturas acima de ≈ 25 K. Uma discussão mais apurada deste ponto requer medidas de resistividade elétrica em altos campos magnéticos, como descrito abaixo.

A mesma amostra, cuja curva de $\rho(T)$ é mostrada na Figura 4.1.19, foi submetida a medidas de $\rho(T)$ em campos magnéticos tão altos como 18 T. Para simplificar um pouco a discussão a ser feita a seguir, a Figura 4.1.20 mostra os resultados obtidos de $\rho(T)$ para essa amostra de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ em dois campos magnéticos aplicados: 0 e 18 T. A primeira observação importante nesta Figura é o comportamento tipo semicondutor observado em altas temperaturas, que parece ser restabelecido após a aplicação de campos da ordem de 18 T no composto. De fato, através de uma comparação das duas

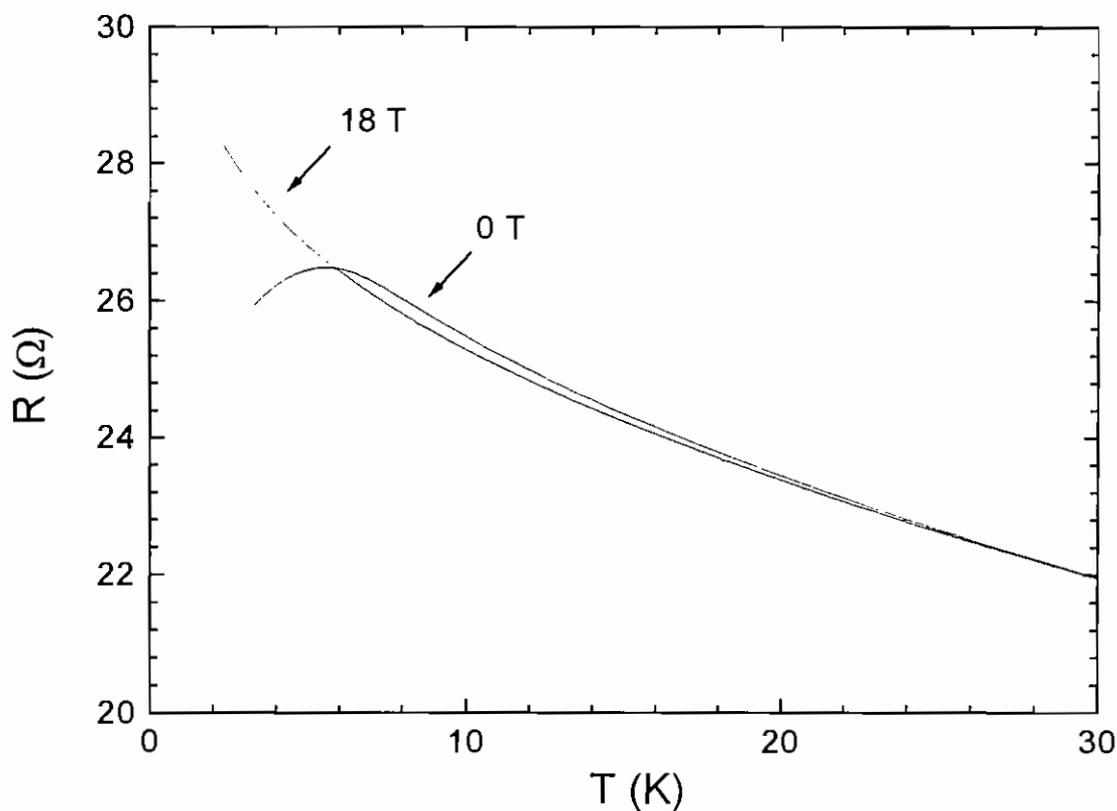


Figura 4.1.20 – Curvas de resistência elétrica de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratada a $1020\text{ }^\circ\text{C}$ em fluxo de argônio por 24 h, seguido de um resfriamento rápido (2 h), medida sem campo magnético e com campo magnético de 18 T aplicado perpendicularmente à corrente.

curvas, observa-se que há uma visível magneto-resistência negativa em temperaturas abaixo de $\approx 25\text{ K}$. Esta variação negativa da magneto-resistência requer considerações acerca do modelo descrito anteriormente (veja seção anterior). Segundo o modelo, esperaria-se, em um supercondutor granular com baixa fração volumétrica supercondutora, um aumento apreciável da resistência elétrica abaixo de temperaturas em que regiões supercondutoras fossem desenvolvidas. Ainda, esperaria-se também que a aplicação de campos magnéticos intensos o suficiente para provocar a supressão, mesmo que parcial, da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor, resultariam em uma magneto-resistência negativa do sistema. Os resultados mostrados acima

confirmam este fato pelo menos no intervalo de temperatura compreendido entre ≈ 7 e 25 K. Este resultado pode ser visto como a atuação do campo magnético no sentido de suprimir a fase do parâmetro de ordem supercondutor nessa faixa de temperatura. Isto faz com que haja uma maior densidade de portadores normais no sistema, estes sendo responsáveis pelo processo de “hopping” entre as ilhas metálicas do material.

Além de ser um suporte para a detecção de supercondutividade em pequenas regiões do material, os resultados mostrados na Figura 4.1.20 sugerem que existe a formação de pares de Cooper em temperaturas acima das detectadas pela resistividade elétrica, da ordem de ≈ 7 K. Se realmente a magneto-resistência negativa é uma prova de desenvolvimento de supercondutividade no sistema, a análise precisa das curvas em questão sugere que há formação de pares de Cooper acima de 20 K em $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. De fato, uma observação precisa dos resultados de $\chi(T)$ mostrados na Figura 4.1.19 (b) já antecipava tal conclusão. Lá, foram observadas pequenas diferenças, mas sistemáticas, das curvas tomadas nos processos FC e ZFC em temperaturas acima de 25 K. Portanto, os resultados combinados das Figuras 4.1.19 e 4.1.20 apontam para o desenvolvimento de propriedades supercondutoras, ou pelo menos pares de Cooper, no $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ em temperaturas acima de 20 K.

Uma discussão mais apurada acerca da afirmação feita acima está além dos objetivos desse trabalho, mas algumas considerações podem ser feitas:

i) existe uma grande probabilidade de que os materiais em questão apresentem uma larga distribuição de temperaturas críticas supercondutoras. Isto tem suporte no fato de que pequenas alterações locais nas concentrações catiônicas (Ce, Eu e Cu) e também na concentração de oxigênio podem resultar em largas variações na temperatura crítica supercondutora. De fato, há resultados na literatura que sugerem que a distribuição ΔT de temperaturas críticas nesses compostos pode ser tão alta como 10 K [50];

ii) o fato das propriedades supercondutoras ocorrerem em pequenas regiões ou ilhas nesses compostos resulta em um aumento da região de temperatura onde ocorrem flutuações termodinâmicas do parâmetro de ordem supercondutor. Na verdade o intervalo de temperatura ΔT em que essas flutuações ocorrem é inversamente proporcional ao volume de coerência do parâmetro de ordem [51]. Isto poderia ser responsável pelo aparecimento de pares de Cooper em temperaturas superiores às observadas nas quedas da magnitude de $\rho(T)$ ou convencionalmente tratadas aqui por T_{ci} .

REFERÊNCIAS

- [1] J. T. Markert, E. A. Early, T. Bjorholm, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. J. Neumeier, R. D. Price, C. L. Seaman e M. B. Maple, *Physica C* **158**, 178 (1989).
- [2] C. L. Seaman, N. Y. Ayoub, T. Bjornholm, E. A. Early, S. Ghamaty. B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, P. K. Tsai e M. B. Maple, *Physica C* **159**, 391 (1989).
- [3] A. Manthiram e Y. T. Zhu, *Physica C* **226**, 165 (1994).
- [4] E. A. Early, C. C. Almasan, R. F. Jardim e M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, 433 (1993).
- [5] R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Stroud e M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **50**, 10080 (1994).
- [6] A. Gerber, T. Grenet, M. Cyrot e J. Beille, *Phys. Rev. B* **43**, 12935 (1991).
- [7] R. J. Cava, H. Takagi, R. M. Fleming, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. P. Bordet, M. Marezio, B. Batlogg e L. W. Rupp Jr., *Physica C* **199**, 65 (1992).
- [8] R. F. Jardim, L. Ben-Dor e M. B. Maple, *J. Alloys Compounds* **199**, 105 (1993).
- [9] K. Oka e H. Unoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L937 (1989).
- [10] J. L. Jorda e M. Th. Saugier Cohen-Adad, *J. Less Common Metals* **171**, 127 (1991).
- [11] A. J. P. Andrade, A. J. S. Machado e R. F. Jardim, *Mater. Lett.* **13**, 96 (1992).
- [12] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, MA (1978).
- [13] H. Itoh e M. Kusuhashi, *Physica C* **185–189**, 919 (1991).

- [14] Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, microficha n° 34-394.
- [15] R. F. Jardim e M. B. Maple, *Mater. Lett.* **18**, 5 (1993).
- [16] Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, microficha n° 34-392.
- [17] Y. T. Zhu e A. Manthiram, *Phys. Rev. B* **49**, 6293 (1994).
- [18] Y. T. Zhu e A. Manthiram, *Physica C* **224**, 256 (1994).
- [19] T. Kawashima e E. Takayama - Muromachi, *Physica C* **219**, 389 (1994).
- [20] M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach e K. Westerholt, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4927 (1995).
- [21] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [22] K. Oka e H. Unoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L909 (1990).
- [23] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, Dover Publication, New York, 1994.
- [24] E. Wang, J. M. Tarascon, L. H. Greene e G. W. Hull, *Phys. Rev. B* **41**, 6582 (1990).
- [25] A. C. W. P. James, S. M. Zahurak e D. W. Murphy, *Nature* **338**, 240 (1989).
- [26] J. Sugiyama, Y. Ojima, T. Takata, K. Sakuyama e H. Yamauchi, *Physica C* **173**, 103 (1991).
- [27] G. H. Kwei, S. W. Cheong, Z. Fisk, F. H. Garzon, J. A. Goldstone e J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **40**, 9370 (1989).
- [28] I. Mangelschots, N. H. Andersen, B. Lebech, A. Wisniewski e C. S. Jacobsen, *Physica C* **203**, 369 (1992).
- [29] T. Kamiyama, F. Izumi, H. Takahashi, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, H. Shaked, T. O. Mason e M. Seabaugh, *Physica C* **229**, 377 (1994).

- [30] P. Vigoureux, M. Braden, A. Gukasov, W. Paulus, P. Bourges, A. Cousson, D. Petitgrand, J. P. Lauriat, M. Meven, S. N. Barilo, D. I. Zhigunov, P. Adelman e G. Heger, *Physica C* **273**, 239 (1997).
- [31] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **49**, 15322 (1994).
- [32] A. J. Schultz, J. D. Jorgensen, J. L. Peng e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **53**, 5157 (1996).
- [33] F. Izumi, Y. Matsui, H. Takagi, S. Uchida, Y. Tokura e H. Asano, *Physica C* **158**, 433 (1989).
- [34] T. Williams, Y. Maeno, I. Mangelschots, A. Reller e G. Bednorz, *Physica C* **161**, 331 (1989).
- [35] C. H. Chen, D. J. Werder, A. C. W. P. James, D. W. Murphy, S. Zahurak, R. M. Fleming, B. Batlogg e L. F. Schneemeyer, *Physica C* **160**, 375 (1989).
- [36] D. J. Li, J. P. Zhang e L. D. Marks, *Physica C* **168**, 617 (1990).
- [37] Y. Matsui, S. Takekawa, S. Horiuchi e A. Umezono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1873 (1988).
- [38] R. M. Fleming, S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, R. B. VanDover, R. J. Cava, P. M. March, J. V. Waszczak, S. H. Glarum e S. M. Zahurak, *Physica C* **173**, 37 (1991).
- [39] N. F. Mott, *Metal-Insulator transition*, Taylor & Francis, London (1990).
- [40] P. H. Hor, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, Y. C. Tao, Z. J. Huang, W. Rabalais e C. H. Chu, *Physica* **159**, 629 (1989).
- [41] X. Q. Xu, S. N. Mao, Wu Jiang, J. L. Peng e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **53**, 871 (1996).
- [42] Veja artigos em *Percolation, localization, and superconductivity*, Editado por A. M. Goldman e S. A. Wolf, NATO ASI series B vol 109, Plenum Press, New York, (1983).

- [43] I. W. Sumarlin, S. Skanthakumar, J. W. Lynn, J. L. Peng, Z. Y. Lee, W. Jiang e R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2228 (1992).
- [44] G. Nieva, M. B. Maple e R. F. Jardim, comunicação privada.
- [45] D. J. Bergman e D. Stroud, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, editado por H. Ehrenreich e D. Turnbull, Academic, New York, 1992, vol. 46, pág. 148.
- [46] A. M. Finkel'stein, *Physica B* **197**, 636 (1994).
- [47] M. J. R. Sandim, P. A. Suzuki, S. Spagna, S. C. Tripp, R. E. Sager e R. F. Jardim, *Physica C* **289**, 265 (1997).
- [48] Veja, por exemplo, W. F. Vinen, em *Superconductivity*, editado por R. D. Parks, Marcel Dekker, Inc., New York (1969).
- [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 7^a edição, John Wiley & Sons, Inc., New York (1996).
- [50] A. Gerber, T. Grenet, M. Cyrot e J. Beille, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3201 (1990).
- [51] B. Muhlschegel, D. J. Scalapino e R. Denton, *Phys. Rev. B* **6**, 1767 (1972).

2. Investigação dos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Na Seção anterior foram analisadas as propriedades estruturais e físicas da série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$). Alguns resultados interessantes e novos como a primeira observação de sinal diamagnético nas amostras policristalinas de $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ foram mostrados e discutiu-se uma possível formação dos pares de Cooper acima da temperatura crítica supercondutora obtida em medidas corriqueiras como $\chi(T)$ e $\rho(T)$. Mesmo assim, o composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, apresenta a menor temperatura crítica supercondutora T_{ci} entre os diversos compostos de fórmula geral $\text{Ln}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ formados pelos lantanídeos $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ou Sm [1]. Isso implica que os compostos $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ pertencem à fronteira em que as propriedades supercondutoras começam a desaparecer nestas séries. Utilizando os resultados descritos acima e o fato de compostos do tipo $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ apresentarem $T_{ci} \approx 20$ K, foram investigadas as propriedades estruturais e físicas dos compostos que formam a solução sólida $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$). Neste sistema, foram analisados de forma cuidadosa os efeitos que contribuem para o desaparecimento da supercondutividade com a substituição gradual de Sm por Eu nestas séries.

2.1. A solução sólida de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Amostras policristalinas de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) foram preparadas pelo processo sol-gel, conforme já discutido no Capítulo III, Seção 1.2, com a finalidade da obtenção de materiais em que a distribuição dos elementos Sm , Eu , Cu e Ce na estrutura T' fosse a mais uma homogênea possível. O processo de substituição de Sm e Eu por Ce nesta série pode ser considerado análogo ao apresentado para os compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e já foi amplamente discutido na Seção anterior. A questão que emerge aqui refere-se à verificação se as amostras preparadas de

$(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) formam efetivamente uma solução sólida ou se ocorre a formação de fases distintas, como por exemplo, $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. Para esta investigação, as amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) tratadas ao ar a 980 °C por 48 h foram caracterizadas por medidas de difração de raios X.

A discussão será iniciada aqui a partir da análise da Figura 4.2.1 que mostra um difratograma típico do composto $(\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. Uma análise precisa do diagrama como um todo revelou que todas as reflexões observadas podem ser indexadas como pertencentes a estrutura T', com exceção feita àquelas pertencentes ao óxido de magnésio, usado como padrão interno para a correção de eventuais deslocamentos angulares. Pode-se observar também neste difratograma que as reflexões de Bragg são estreitas e que não há indício algum de separação de fases. Os difratogramas obtidos em outras amostras da série de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, ou seja, para valores de $x = 0; 0,2; 0,4; 0,8$ e 1, apresentaram-se análogos ao da composição em questão: em todos eles não foram observadas reflexões pertencentes a outras fases, principalmente àquela pertencente ao óxido simples CeO_2 e que aparece em $2\theta = 28,5^\circ$. Isto indica que a substituição de Sm e Eu por Ce foi efetiva nestas séries, dentro da precisão da medida, que é da ordem de 3% do volume do material.

Uma outra forma de confirmar a formação da solução sólida requer a análise sistemática do comportamento de algumas reflexões específicas pertencentes aos difratogramas destes compostos como função da concentração de Eu nestas séries. Analogamente a série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) descrita na seção anterior, foram escolhidas algumas reflexões, (006), (200), (103) e (110), de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$). Em relação a estas reflexões, cabe salientar que as duas primeiras dependem somente dos parâmetros de rede c e a , respectivamente e as duas restantes,

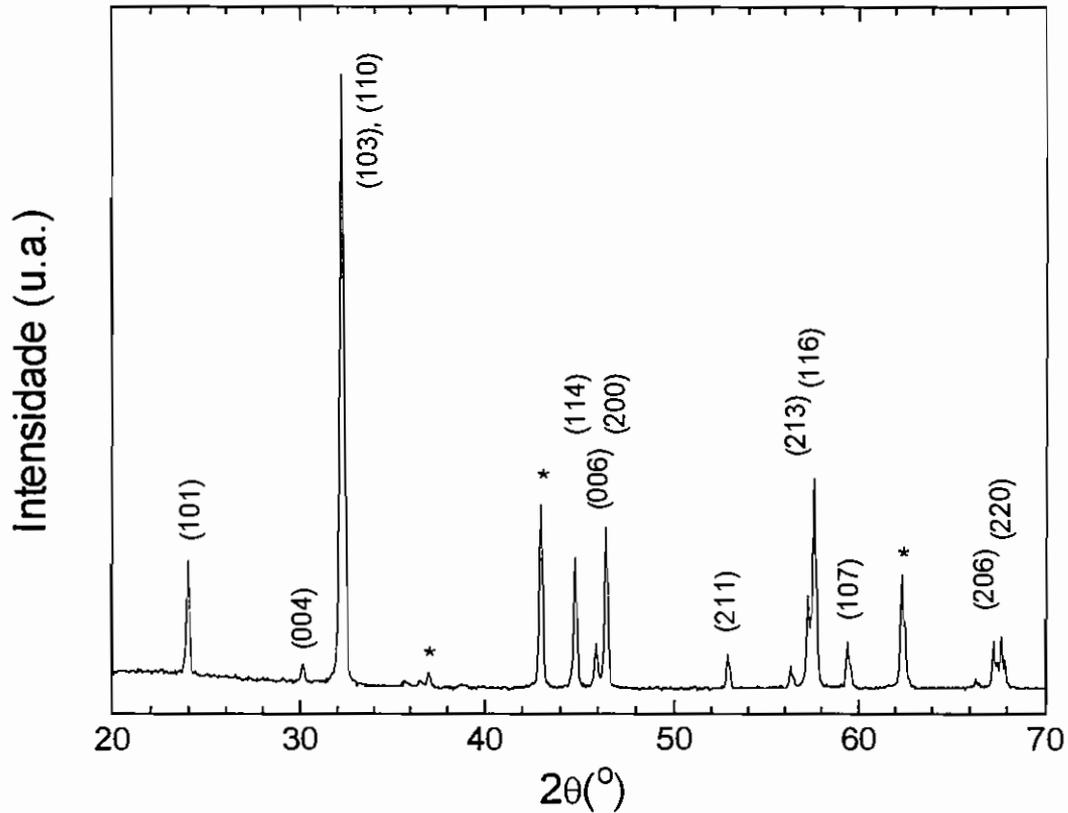


Figura 4.2.1 – Difratoograma típico de uma amostra de $(\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. As reflexões marcadas por (*) indicam a fase MgO, usada como padrão interno.

(103) e (110), que encontram-se parcialmente sobrepostas, indicam uma possível variação da relação c/a nestes compostos [2]. Assim, as reflexões: (103), (110), (006) e (200), de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) são mostradas na Figura 4.2.2 e possibilitam a visualização imediata do comportamento que é esperado para uma solução sólida real. A reflexão (114) presente na Figura 4.2.2-b não foi considerada para a análise, uma vez que não é possível separar a contribuição dos parâmetros de rede a e c . Por outro lado, uma inspeção cuidadosa da Figura 4.2.2-a mostra que as reflexões (103) e (110) deslocam-se para ângulos 2θ maiores e aproximam-se uma da outra com o aumento da concentração de Eu. Esta aproximação sistemática entre as duas

reflexões indica um decréscimo sistemático da relação c/a com a substituição de Sm por Eu nos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

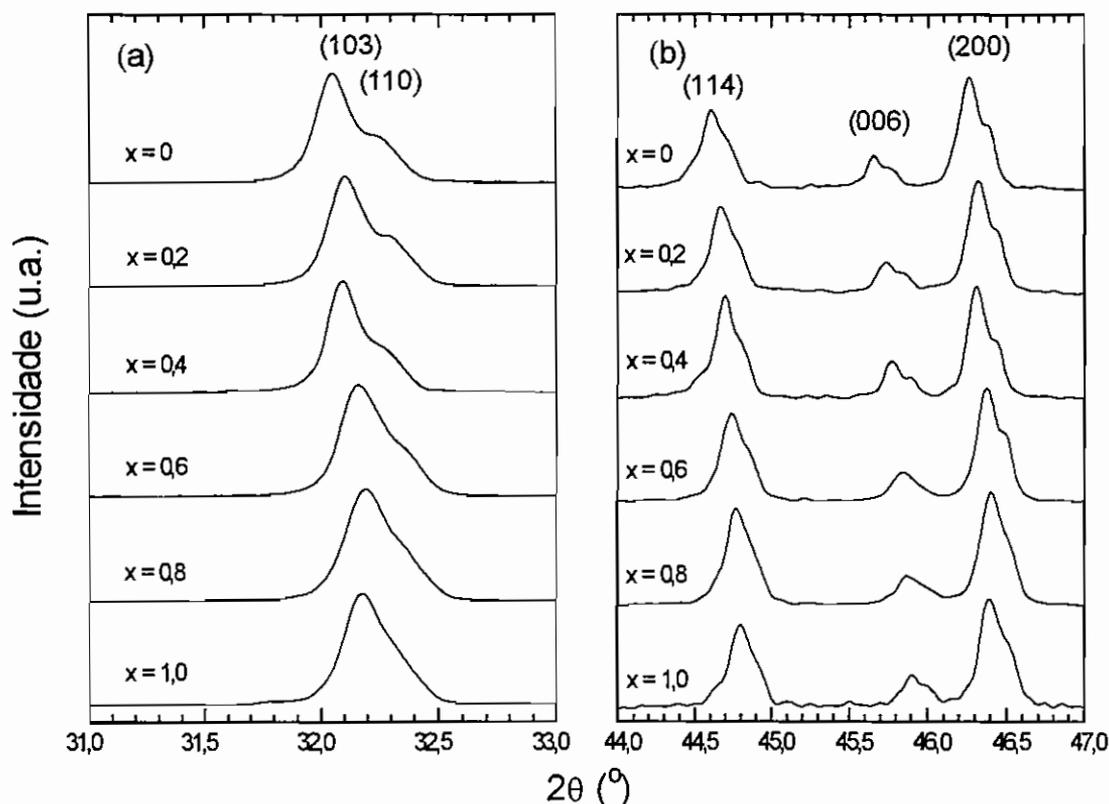


Figura 4.2.2 – Reflexões de Bragg dos planos cristalográficos: a) (103) e (110); e b) (200) e (006) das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

As reflexões (006) e (200) também apresentam um deslocamento sistemático para ângulos 2θ maiores (Figura 4.2.2-b) com o aumento de x , analogamente ao que ocorre com as reflexões (103) e (110). Estes deslocamentos sistemáticos com a substituição de Sm por Eu indicam um decréscimo nas distâncias interplanares d_{hkl} e são refletidos nos parâmetros de rede a e c desta série. Este comportamento pode ser melhor entendido a partir de uma rápida análise invocando um argumento puramente estérico e que envolve apenas os raios iônicos pertencentes aos elementos que variam na série, ou seja, do Eu e do Sm. Uma vez que o raio iônico do Eu para a coordenação VIII, $r(\text{Eu}^{3+}) = 1,066 \text{ \AA}$ [3] é menor do que o raio iônico do Sm,

para a mesma coordenação, $r(\text{Sm}^{3+}) = 1,079 \text{ \AA}$ [3], espera-se uma contração sistemática da célula unitária com o aumento da substituição de Sm por Eu. Este comportamento puramente estérico foi observado também em outras soluções sólidas do tipo: $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{Ln}' = \text{Gd}, \text{Y}$; $0 \leq x \leq 0,3$), onde a principal variável foi o raio iônico médio dos lantanídeos Ln e Ln' da estrutura T' [4, 5]. O comportamento observado aqui difere daquele observado na série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), onde o parâmetro de rede c decresce sistematicamente com a substituição de Eu^{+3} por Ce^{+4} , mas o parâmetro de rede a apresenta apenas um pequeno acréscimo com o aumento da concentração de Ce. Estes comportamentos distintos nos parâmetros de rede a e c nas substituições envolvendo lantanídeo (Ln) por outro lantanídeo (Ln') de mesma valência +3 e (Ln) por Ce^{+4} ou Th^{+4} serão discutidos com mais detalhes na Seção 4 deste Capítulo.

Voltando aos resultados da série $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$), os parâmetros de rede a e c pertencentes a estes compostos foram refinados a partir do conjunto de todas as reflexões de Bragg (hkl) encontradas nos difratogramas (aproximadamente 14 reflexões) e são mostrados na Figura 4.2.3. A primeira observação a ser feita aqui é que tanto os parâmetros de rede a como c decrescem monotonicamente com o aumento da concentração de Eu. De fato, uma observação precisa da Figura revela que eles variaram de $a = 3,9215(5) \text{ \AA}$ e $c = 11,910(5) \text{ \AA}$, no composto $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ até valores de $a = 3,9087(5) \text{ \AA}$ e $c = 11,845(5) \text{ \AA}$ no composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. A variação observada em ambos os parâmetros a e c , essencialmente linear em função de x , sugere que a solução sólida obedece à Lei de Vègard [6], que caracteriza efetivamente uma solução sólida.

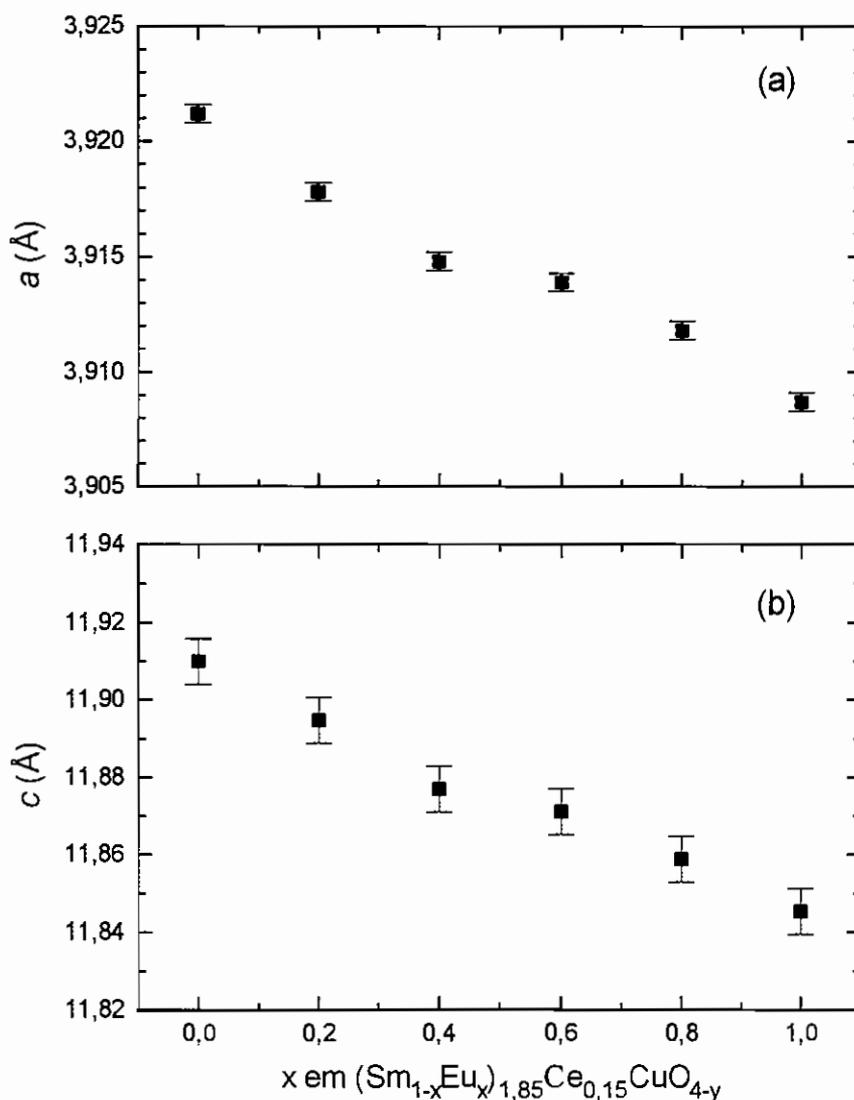


Figura 4.2.3 – Parâmetros de rede a e c em função de x obtidos nas amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

2.2. Refinamento de parâmetros estruturais de compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Além dos parâmetros de rede a e c , pequenas variações estruturais na série de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) podem ser obtidas através do método de refinamento Rietveld. Sendo assim, refinamentos da estrutura foram feitos para todas as amostras pertencentes a esta série. Um exemplo do refinamento descrito aqui pode ser observado na Figura 4.2.4, que mostra um difratograma obtido experimentalmente e o resultado do refinamento Rietveld

feito em uma amostra de $(\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratada a $980\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h ao ar. A curva resultante do refinamento está representada em linha contínua, traçada sobre os pontos obtidos experimentalmente. A diferença entre as intensidades medidas e calculadas pelo programa DBWS é mostrada na parte inferior do gráfico. O difratograma em questão mostra as reflexões de Bragg pertencentes a fase esperada e as reflexões de MgO, marcadas por asteriscos, usado como padrão interno para a correção de eventuais deslocamentos dos picos.

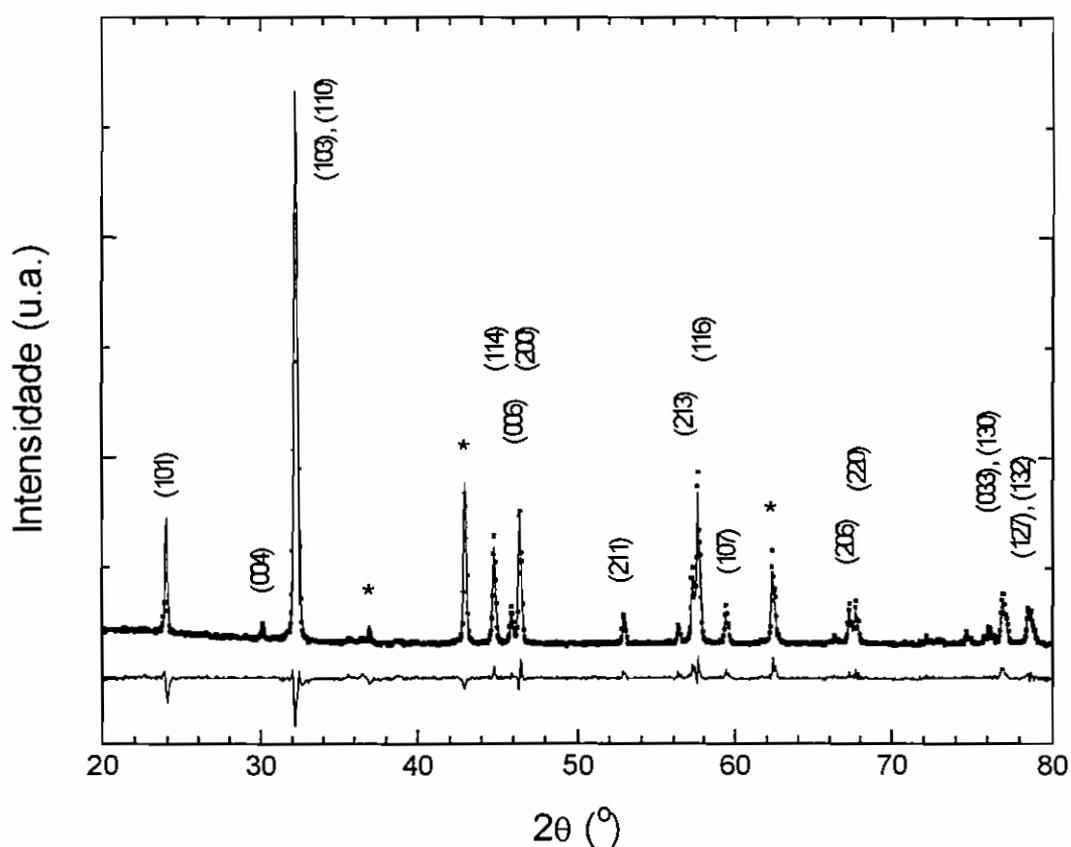


Figura 4.2.4 – Resultado de refinamento pelo método de Rietveld de $(\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. As reflexões marcadas por (*) indicam a fase MgO, usada como padrão interno.

Os parâmetros cristalográficos obtidos através deste refinamento Rietveld são mostrados na Tabela 4.2.1. Esta Tabela contém alguns parâmetros estruturais importantes como os parâmetros de rede a e c , o volume calculado

da célula unitária, a coordenada atômica fracionária média z ocupada pelos átomos de lantanídeo ou Ce, o fator de ocupação n de cada átomo nas suas respectivas coordenadas atômicas, os fatores de ajuste ponderado (R_{wp}), esperado (R_{exp}) e a razão S entre R_{wp} e R_{exp} . Os fatores de concordância S foram determinados e observou-se que estes variaram entre 1,4 e 2,1 indicando que a qualidade do ajuste é satisfatória. Para os parâmetros de vibração térmica B , assumiu-se os valores da literatura para o composto $Nd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$, mostrado na Tabela 3.1.4 [7, 8], e estes foram mantidos constantes durante o refinamento. Os valores de r^{TR} representam o raio iônico médio dos átomos de lantanídeo, com coordenação VIII, considerando-se as proporções das terras raras Sm, Eu e Ce presentes nos compostos analisados.

A boa concordância do espectro calculado com o espectro experimental indica que o grupo espacial $I4/mmm$ deve ser preservado em todas as amostras da série de $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$). Este grupo espacial impõe, ainda, as coordenadas atômicas fracionárias de Cu, O(1) e O(2) fixas nas posições $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$ e $(0, 1/2, 1/4)$, respectivamente. O átomo de lantanídeo ou Ce ocupa a coordenada fracionária $(0, 0, z)$, com um grau de liberdade na direção paralela ao eixo cristalográfico c . A coordenada z encontrada no refinamento é interpretada como a média das coordenadas ocupadas pelos átomos de Sm, Eu e Ce nas células unitárias do material. A coordenada atômica z do lantanídeo em função da concentração de Eu está mostrada na Figura 4.2.5. A partir desta Figura percebe-se que os valores de z não apresentam uma variação significativa com a substituição de Sm pelo Eu na estrutura T' e em toda a série estudada. Uma inspeção mais cuidadosa da Figura ainda revela que os valores de z encontram-se no intervalo compreendido entre 0,350 e 0,352 Å. Este intervalo de variação $\Delta z \approx 0,002$ Å pode ser assumido constante uma vez que a barra de erro nestas determinações

Tabela 4.2.1. – Resultados de refinamento Rietveld dos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

	$x = 0$	$x = 0,2$	$x = 0,4$	$x = 0,6$	$x = 0,8$	$x = 1,0$
a (Å)	3,9215	3,9178	3,9148	3,9139	3,9118	3,9087
c (Å)	11,910	11,895	11,877	11,871	11,859	11,845
V (Å ³)	183,15	182,57	182,02	181,85	181,47	180,97
Sm: n	0,925	0,740	0,555	0,370	0,185	0
z	0,3516	0,3510	0,3518	0,3510	0,3512	–
Eu: n	0	0,185	0,370	0,555	0,740	0,925
z	–	0,3510	0,3518	0,3510	0,3512	0,3508
Ce: n	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
z	0,3516	0,3510	0,3518	0,3510	0,3512	0,3508
R_p (%)	7,00	6,56	10,99	6,62	6,80	9,28
R_{wp} (%)	8,86	8,24	14,00	8,45	9,21	11,84
R_{exp} (%)	6,21	4,21	7,70	4,40	4,28	7,47
S	1,43	1,96	1,82	1,92	2,15	1,58
r^{TR} (Å)	1,071	1,068	1,066	1,063	1,061	1,059

é dada por $\approx 0,001$ Å. Em relação a este ponto, é importante salientar que este comportamento de z em função de x em $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) é muito diferente do observado na série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e descrito na Seção anterior. Na Figura 4.1.13 foi constatado um aumento pequeno, mas sistemático de z , entre 0,347 e 0,353 e $\Delta z \approx 0,006$ Å, com o aumento da concentração de Ce. Esta questão, e aquela referente às dependências dos parâmetros de rede a e c com o aumento do íon substituinte nos compostos do tipo $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$), serão analisadas detalhadamente mais adiante, na Seção 4 deste Capítulo. A seguir, são mostradas algumas propriedades físicas apresentadas pelos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

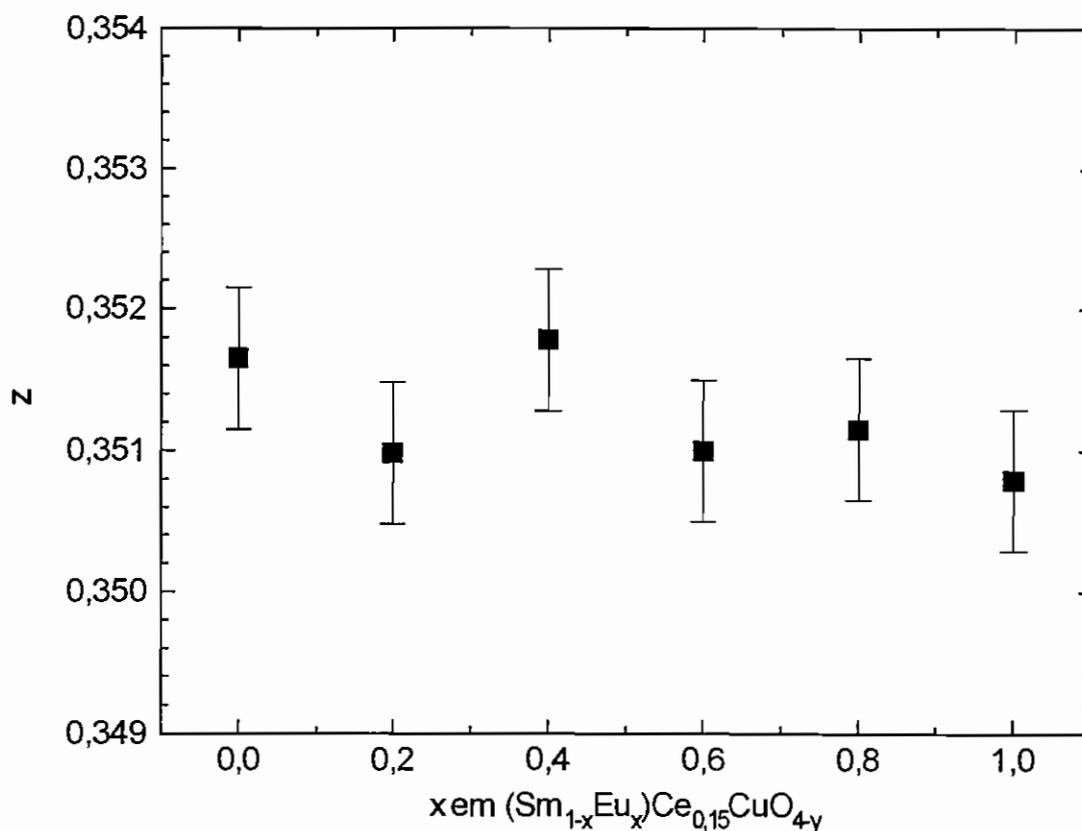


Figura 4.2.5 – Coordenada fracionária z em função de x em $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

2.3. Medidas de magnetização de compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

As propriedades supercondutoras da série de compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) foram investigadas através das medidas de magnetização $M(T)$ (ou susceptibilidade magnética $\chi(T)$) e resistência elétrica $R(T)$, ambas em função da temperatura. Nesta Seção, serão tratados os resultados de magnetização obtidos em amostras na forma de pastilhas de aproximadamente 100 mg. As amostras prensadas e tratadas a 980 °C foram reduzidas inicialmente em duas temperaturas distintas: 900 e 950 °C em atmosfera de argônio, conforme mostrado no esquema da Figura 3.1.2. Estas temperaturas correspondem às temperaturas de redução que otimizam as

propriedades supercondutoras para os compostos $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, respectivamente, segundo os resultados da literatura [9].

As curvas de magnetização em função da temperatura $M(T)$, foram obtidas nas condições denominadas de ZFC e FC, conforme descrito na Seção 5 do Capítulo III. A partir destas curvas de $M(T)$ obteve-se as curvas de susceptibilidade magnética $\chi(T)$, ou seja, a magnetização dividida pelo campo magnético $H = 4 \text{ Oe}$ aplicado durante a tomada de dados. Para iniciar esta discussão, nas Figuras 4.2.6 e 4.2.7 são mostradas as curvas de $\chi(T)$ em função da temperatura obtidas nas amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a $T = 900$ e $950 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. As curvas correspondentes às amostras ricas em Sm, $x = 0,0; 0,2$ e $0,4$, são mostradas na parte (a) das Figuras 4.2.6 e 4.2.7, enquanto as curvas de $\chi(T)$ das amostras com $x = 0,4; 0,6; 0,8$ e 1 , são mostradas na parte (b) destas mesmas Figuras. Foi feita uma divisão na apresentação destes resultados, pois as curvas das amostras ricas em Sm foram obtidas em um magnetômetro de amostra vibrante (do tipo Foner) e são mostradas nas partes (a) das Figuras. As outras, obtidas nas amostras ricas em Eu, foram medidas em um magnetômetro do tipo SQUID e são mostradas nas partes (b) das Figuras. De uma maneira geral, as curvas foram obtidas no intervalo de temperatura compreendido entre $2 < T < 30 \text{ K}$ e sob um campo magnético dc aplicado de 4 Oe . Obviamente, esta divisão de medidas em dois equipamentos diferentes apresenta uma justificativa científica. Pode-se observar destas curvas que as amostras ricas em Sm apresentam magnitudes de momento magnético muito maiores que as ricas em Eu. Logo, as medidas feitas no magnetômetro de amostra vibrante foram restringidas aos materiais que apresentam altas magnitudes de momento magnético enquanto as outras amostras, com menores magnitudes de momento magnético, foram caracterizadas no SQUID.

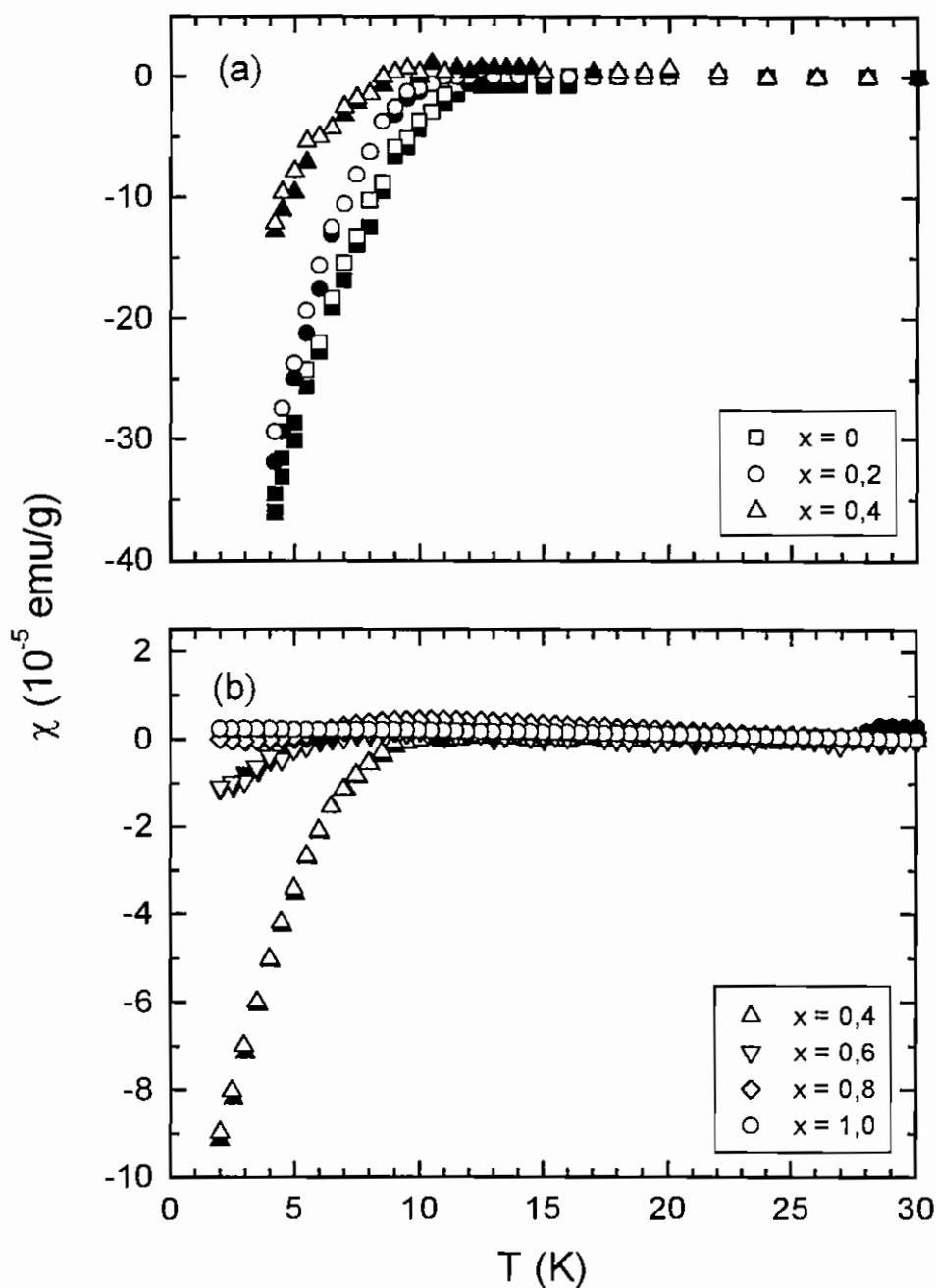


Figura 4.2.6 – Curvas de susceptibilidade magnética χ em função da temperatura T das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a $T = 900^\circ\text{C}$ em fluxo de argônio.

Voltando às curvas de $\chi(T)$ propriamente ditas, nas Figuras 4.2.6 e 4.2.7, os pontos tomados no processo descrito como ZFC são representados por símbolos cheios enquanto aqueles obtidos no processo FC são

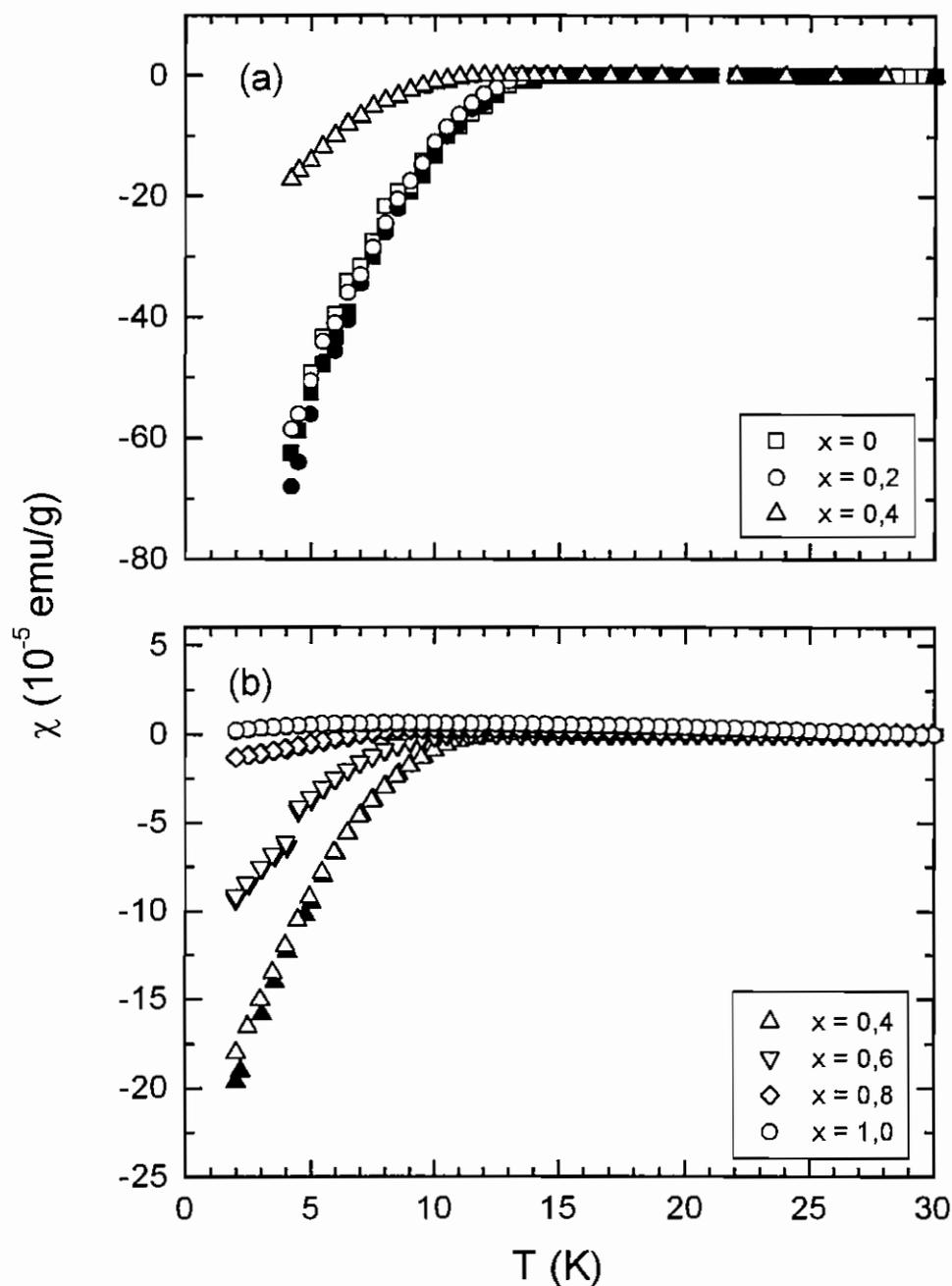


Figura 4.2.7 – Curvas de susceptibilidade magnética χ em função da temperatura T das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a $T = 950^\circ\text{C}$ em fluxo de argônio.

representados por símbolos vazios. Parece importante salientar que as curvas obtidas nas condições denominadas de ZFC e FC foram praticamente coincidentes em todo o intervalo de temperatura e em todas as amostras

estudadas. A coincidência dos dados tomados nos processos ZFC e FC será discutida mais adiante dentro do cenário do modelo granular apresentado na Seção anterior.

Analisando com cuidado as curvas das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e apresentadas na Figura 4.2.6, observa-se que estas apresentam o desenvolvimento de sinal diamagnético abaixo de uma dada temperatura, que foi denominada de $T_{\text{ci}}^{\text{mag}}$. Entre as curvas das amostras mostradas na Figura 4.2.6, a curva de susceptibilidade magnética de $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ou $x = 0$ mostrou a maior temperatura de transição diamagnética ($T_{\text{ci}}^{\text{mag}} \approx 11,5\text{ K}$). Observa-se também nesta Figura que o aumento da concentração de Eu resulta em um decréscimo sistemático de $T_{\text{ci}}^{\text{mag}}$ até aproximadamente 8 K , encontrado na amostra de estequiometria $(\text{Sm}_{0,4}\text{Eu}_{0,6})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. Nas amostras ricas em Eu como as de composições $(\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,8})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ não foram observadas evidências de diamagnetismo em temperaturas de até 2 K . Uma inspeção cuidadosa da Figura 4.2.6 revela também que a magnitude do sinal diamagnético em baixas temperaturas, proporcional a fração Meissner do material, decresce substancialmente com o aumento da concentração de Eu. Uma estimativa da fração Meissner a temperatura $T \approx 4\text{ K}$ revelou que o composto com $x = 0$, ou seja $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, apresenta apenas aproximadamente $3,5\%$ de fração volumétrica supercondutora. Estimativas similares levaram a determinação de aproximadamente $2,8\%$ e $1,1\%$ da fração volumétrica supercondutora para as amostras com $x = 0,2$ e $0,4$, respectivamente. Sendo assim, conclui-se que o aumento da concentração de Eu na série $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzida a $900\text{ }^\circ\text{C}$ não somente atua no sentido de degradar a temperatura crítica supercondutora T_{ci} , mas também resulta em materiais com menores frações volumétricas supercondutoras.

Medidas de magnetização em função da temperatura $M(T)$ foram também tomadas nas amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a $950\text{ }^\circ\text{C}$, como mostrado na Figura 4.2.7. Os resultados indicam que o composto $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0$), como no caso da série tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$, foi aquele que apresentou a maior temperatura de transição diamagnética de todas as amostras estudadas, ou seja, $T_{\text{ci}}^{\text{mag}} \approx 14\text{ K}$. Uma observação cuidadosa destas curvas revela também que o valor de $T_{\text{ci}}^{\text{mag}}$ decresce sistematicamente com o aumento da concentração de Eu, resultado análogo ao observado na série de amostras reduzidas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (veja Figura 4.2.6). O menor valor de $T_{\text{ci}}^{\text{mag}} \approx 7,5\text{ K}$ foi encontrado para o composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. As amostras de $(\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,8})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ apresentaram sinal diamagnético abaixo de uma dada temperatura somente após um tratamento de redução feito a $950\text{ }^\circ\text{C}$ em Ar. Estas são, provavelmente, as primeiras observações do sinal diamagnético nestes materiais. Em particular, a curva de susceptibilidade magnética revelando evidências de diamagnetismo no supercondutor $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ é mostrada aqui pela primeira vez (veja Figura 4.1.19). Uma estimativa das frações volumétricas supercondutoras nestas amostras revela que as maiores frações volumétricas supercondutoras são encontradas nesta série reduzida a $950\text{ }^\circ\text{C}$ em comparação com aquelas tratadas a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Por exemplo, a amostra com $x = 0$ tratada a $950\text{ }^\circ\text{C}$ mostrou o dobro da fração Meissner (aproximadamente 6 %) quando comparada com a tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Outras estimativas da fração Meissner a partir das curvas mostradas na Figura 4.2.7 levaram a valores de aproximadamente 6, 1,7 e 0,8 %, para as amostras com $x = 0,2, 0,4$ e $0,6$, respectivamente. De uma maneira geral, estes valores de fração Meissner estão muito abaixo do limite de percolação tridimensional (entre 15 e 30 % [10]) e sustentam que os materiais em questão podem ser descritos por regiões supercondutoras cercadas por uma matriz isolante, uma

estrutura análoga a de um compósito supercondutor. Ainda, estes resultados, em conjunto com o decréscimo sistemático de T_{ci} com o aumento de Eu, sugere que os compostos ricos em Eu pertençam a fronteira onde as propriedades supercondutoras desaparecem na família $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; 0 \leq x \leq 0,20$).

Os resultados obtidos da variação de T_{ci}^{mag} das amostras de $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) para diferentes concentração de Eu e reduzidas em diferentes temperaturas são resumidos na Figura 4.2.8. Observa-se imediatamente desta Figura que os valores de T_{ci}^{mag} das amostras reduzidas a 950 °C são significativamente maiores do que os obtidos naquelas reduzidas a 900 °C, quando as amostras apresentam a mesma concentração de Eu. Porém, independentemente das concentrações de Eu e Sm em questão, os resultados da Figura 4.2.8 revelam que a temperatura crítica magnética T_{ci}^{mag} é maximizada em amostras que foram reduzidas em temperaturas próximas de 950 °C e não em 900 °C. Este resultado parece discordar dos reportados na literatura, uma vez que estes mencionam a otimização das propriedades supercondutoras nos compostos $Eu_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ somente quando reduzidos em temperaturas próximas de 900 °C [9]. Embora o diamagnetismo nestes compostos tenha sido observado abaixo de T_{ci}^{mag} , os valores da temperatura de transição diamagnética encontram-se abaixo dos valores reportados na literatura de aproximadamente 20 K para o $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ e de aproximadamente 13 K para o $Eu_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$. Isto é mais uma evidência de que amostras desta família de supercondutores são extremamente sensíveis às condições envolvidas no processo de redução tais como a temperatura, taxa de resfriamento e fluxo do gás inerte.

O decréscimo da temperatura crítica em função da concentração de Eu no sistema $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) pode ser comparado com o comportamento observado em uma transição do tipo supercondutor-isolante

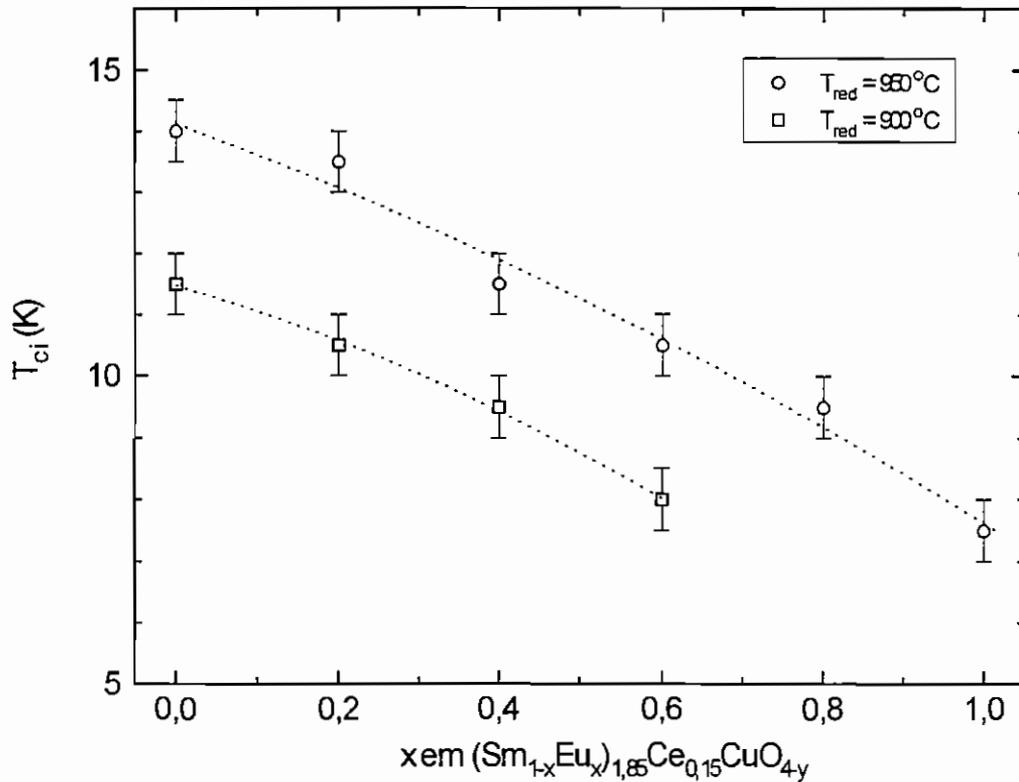


Figura 4.2.8. – Temperaturas de transição crítica supercondutora inferidas através das curvas de $\chi(T)$ das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a temperaturas de 900°C (círculos) e 950°C (quadrados).

[11]. Neste tipo de transição as propriedades supercondutoras são sistematicamente destruídas através da supressão da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor ou "gap" supercondutor, como ocorre em filmes de Bi depositado sobre Ge [11]. No presente caso, o aumento de desordem no sistema a nível local ou em pequena escala (da ordem de poucos Å) afeta a amplitude do parâmetro de ordem supercondutor, definido pela teoria de Ginzburg-Landau [11]. Como consequência, observa-se um decréscimo sistemático da temperatura crítica supercondutora T_{ci} com o aumento da desordem. No sistema $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$), o aumento da concentração de Eu estaria associado a um aumento de desordem, promovendo um decréscimo sistemático de T_{ci}^{mag} . Este decréscimo estaria então relacionado com a supressão da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor ou do

"gap" supercondutor. Neste caso, a transição supercondutor-isolante observada no sistema $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) pode ser interpretada como tendo sido induzida por uma desordem causada pela introdução de Eu nos sítios anteriormente ocupados pelo Sm.

Um outro ponto importante na discussão das propriedades supercondutoras na série de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reside na magnitude do sinal diamagnético medido, como discutido acima. Segundo o modelo granular, já apresentado na Seção 3.3 do Capítulo II, a magnitude do sinal diamagnético está relacionada com a fração volumétrica supercondutora da amostra, ou seja, com a quantidade e o tamanho das ilhas supercondutoras nestes supercondutores granulares. No caso da substituição de Sm por Eu, o decréscimo sistemático da magnitude do sinal diamagnético com o aumento da concentração de Eu indica, portanto, uma diminuição na fração supercondutora e certamente também do tamanho das regiões ou ilhas onde as propriedades supercondutoras se manifestam. Dentro deste contexto, espera-se que as ilhas supercondutoras sejam maiores para as amostras reduzidas a 950 °C em relação às reduzidas a 900 °C. A explicação desta propriedade requer a consideração das curvas mostradas nas Figuras 4.2.6 e 4.2.7. A estimativa de fração Meissner nestas séries mostrou que elas são muito pequenas, nunca maiores que 6 %. Por outro lado, uma observação precisa das curvas de $\chi(T)$ tomadas nos processos FC e ZFC revela que estas são quase coincidentes. A diferença entre estas curvas é proporcional ao acoplamento entre regiões supercondutoras no material, via efeito Josephson ou de proximidade [2]. Ainda, espera-se que quanto maior a diferença entre as magnitudes de momento obtidas nos processos ZFC e FC, maior seja o volume de regiões supercondutoras conectadas ou acopladas. Uma análise das curvas mostradas nas Figuras 4.2.6 e 4.2.7 revela que não há diferença significativa entre as curvas FC e ZFC em nenhuma das amostras estudadas. Isto significa que as

ilhas ou regiões supercondutoras devem estar essencialmente isoladas dentro de uma matriz isolante. Ainda, espera-se também que devido ao alto grau de desordem atribuído a substituição de Sm por Eu, estas regiões tenham tamanho reduzido.

Uma breve conclusão pode ser feita neste ponto a partir dos resultados de magnetização das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 900 °C e 950 °C. A primeira observação importante pode ser feita em relação a mudança na temperatura crítica supercondutora com a substituição de Sm por Eu. Observou-se um decréscimo em T_{ci}^{mag} com o aumento da concentração de Eu nas amostras estudadas. Tal decréscimo foi atribuído a uma transição do tipo supercondutor-isolante onde o parâmetro de ordem supercondutor é suprimido, via sua amplitude, com o aumento da desordem em escala quase atômica. No presente caso a substituição de Sm por Eu seria responsável por este efeito. A segunda observação a respeito do decréscimo da magnitude do sinal diamagnético com o aumento da concentração de Eu sugere que não apenas a fração Meissner decresce com o aumento de Eu, mas possivelmente o tamanho das ilhas supercondutoras diminuem sistematicamente. Uma terceira observação indica que as curvas de $\chi(T)$ tomadas nos processos FC e ZFC são praticamente coincidentes sugerindo que as ilhas supercondutoras presentes nas amostras estejam praticamente isoladas e, portanto, não experimentam acoplamento do tipo Josephson.

Com a finalidade de melhorar a conexão entre os grãos ou acoplamento do tipo Josephson as amostras da série $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) foram submetidas a tratamentos térmicos acima da temperatura eutética $T_e \approx 1050$ °C. Este tratamento envolve a presença de fase líquida e promove tanto a densificação como o crescimento de grãos do material. Este tipo de tratamento pode não somente promover o melhor acoplamento entre os grãos

mas também aumentar as regiões supercondutoras. Sendo assim, as amostras foram tratadas inicialmente a temperatura de 1100 °C, diferentemente das anteriores que foram tratadas a 980 °C, resfriadas rapidamente até a temperatura de 950 °C e retiradas do forno. Em seguida, estas mesmas amostras foram reduzidas a 950 °C por 20 h e resfriadas até a temperatura ambiente em 2 h. As curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura das amostras tratadas nestas condições são mostradas na Figura 4.2.9. Os compostos com $0 \leq x \leq 0,6$ foram medidos em um magnetômetro de amostra vibrante entre $4,2 < T < 30$ K (Figura 4.2.9-a) e os compostos com $0,8 \leq x \leq 1,0$ foram medidos em um magnetômetro SQUID entre $2 \leq T \leq 30$ K (Figura 4.2.9-b). A primeira observação destas Figuras revela uma nítida melhora nas propriedades supercondutoras dos materiais, como evidenciado pelo aumento de T_{ci}^{mag} e pelas magnitudes de $\chi(T)$ tomadas nos processos FC e ZFC. Em relação a temperatura crítica supercondutora, o maior valor de $T_{ci}^{mag} \approx 17$ K foi observado na amostra com $x = 0$ ou $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ e o menor valor $T_{ci}^{mag} \approx 7,3$ K foi observado no composto $Eu_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$. Estes valores de T_{ci}^{mag} são substancialmente maiores que os observados nas amostras tratadas abaixo da temperatura eutética, cujas curvas de $\chi(T)$ são mostradas nas Figuras 4.2.6 e 4.2.7.

As caracterizações magnéticas mostradas na Figura 4.2.9 também revelam diferenças marcantes na magnitude do sinal diamagnético das amostras. Observa-se que este foi muito maior na amostra de $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ atingindo valores uma ordem de grandeza maiores em relação a amostra reduzida a 950 °C mas não tratada a 1100 °C (Figura 4.2.7). Em particular, a fração Meissner obtida nesta amostra corresponde a aproximadamente 35 % em volume do material, ou seja, seis vezes maior que a observada anteriormente. Uma observação cuidadosa da Figura revela que existe uma separação apreciável entre as curvas medidas nas condições ZFC e

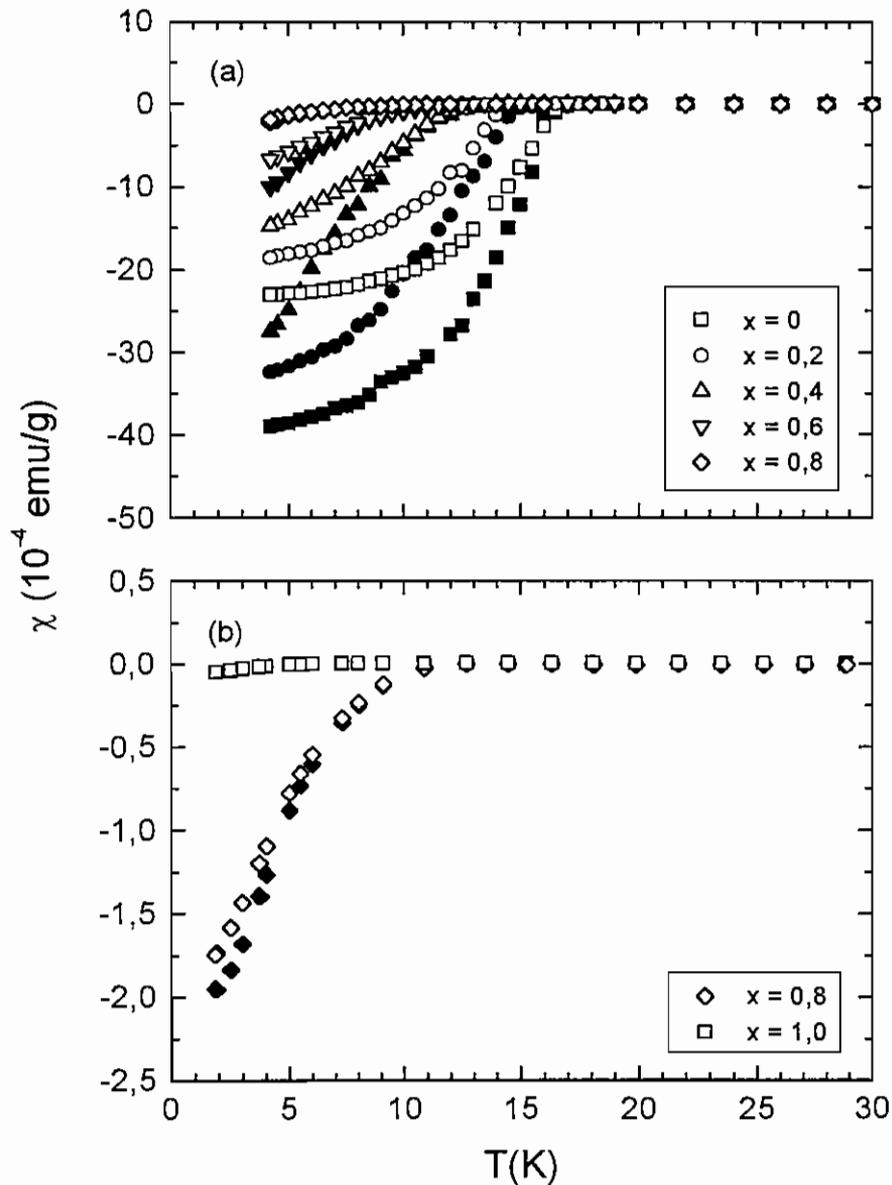


Figura 4.2.9 – Curvas de susceptibilidade magnética χ em função da temperatura T de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) tratadas adicionalmente a 1100°C ao ar por 24 h e reduzidas a $T = 950^\circ\text{C}$ em fluxo de argônio.

FC. O aumento significativo na magnitude do sinal diamagnético indica um aumento na fração supercondutora com o tratamento térmico a 1100°C . A larga separação entre as curvas medidas nas condições ZFC e FC revela que o acoplamento entre os grãos foi substancialmente melhorado após o tratamento térmico adicional a 1100°C . De uma maneira geral, foi possível

estimar as frações Meissner destas amostras, que revelaram valores de aproximadamente 28 %, 24 %, 8 %, 1,8 % e 0,05 % para os valores de $x = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ e $1,0$, respectivamente.

Os valores de T_{ci}^{mag} dos compostos da série de $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) tratados a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ e reduzidos a $950\text{ }^\circ\text{C}$ estão mostrados na Figura 4.2.10. A partir da comparação de T_{ci}^{mag} das amostras reduzidas a $900\text{ }^\circ\text{C}$ e $950\text{ }^\circ\text{C}$ mostrada nas Figuras 4.2.6 e 4.2.7, respectivamente, observa-se que os valores de T_{ci}^{mag} nas amostras de $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) tratadas acima da temperatura eutética foram maiores do que nas amostras que não foram tratadas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$. O aumento maior de T_{ci}^{mag} foi observado nos compostos $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$, de 14 para 17 K. Com o aumento da concentração de Eu, a variação torna-se menor. Um fato curioso revela que o valor de T_{ci}^{mag} no composto $Eu_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ não foi alterado com o aumento do tratamento térmico. Isto pode ser mais uma indicação que o mesmo esteja na fronteira do desaparecimento de supercondutividade nestas séries. Uma vez que os tratamentos térmicos que resultam na melhoria do acoplamento Josephson e no crescimento das regiões supercondutoras não alteraram em quase nada as propriedades magnéticas do material, isto pode indicar que o material em questão pertença à fronteira descrita acima.

Estas considerações morfológicas feitas a partir das curvas de $\chi(T)$ devem ser refletidas nas caracterizações de transporte destas amostras, como descrito em seguida.

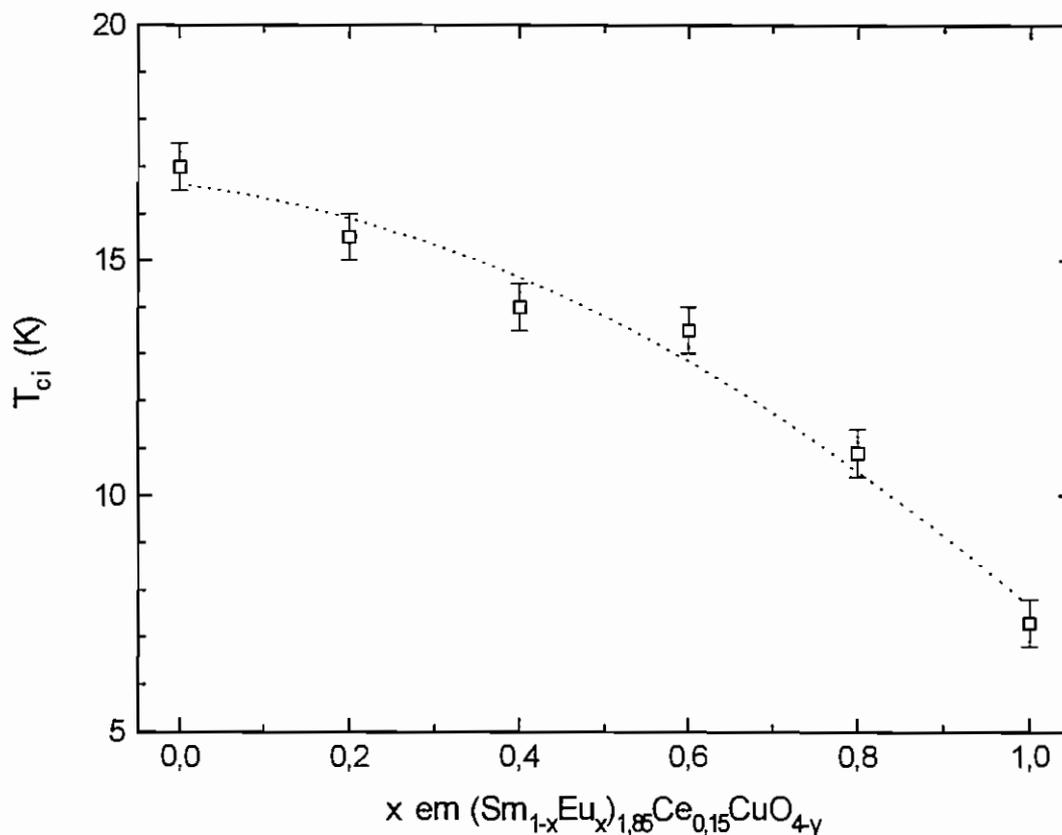


Figura 4.2.10 – Temperaturas de transição crítica supercondutora obtidas a partir das curvas $\chi(T)$ em função da concentração de Eu (x) das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) tratadas adicionalmente a 1100 °C e reduzidas a 950 °C.

2.4. Medidas de resistência elétrica de compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Para uma análise precisa da condução elétrica e obtenção de informações relativas às propriedades supercondutoras das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 950 °C, estas foram caracterizadas através de medidas de resistência elétrica em função da temperatura ($4,2 \leq T \leq 30$ K), $R(T)$. A partir destas curvas e do fator geométrico das amostras, foram determinadas as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura, $\rho(T)$, como mostrado na Figura 4.2.11. Uma observação precisa destas curvas mostra que a resistividade elétrica

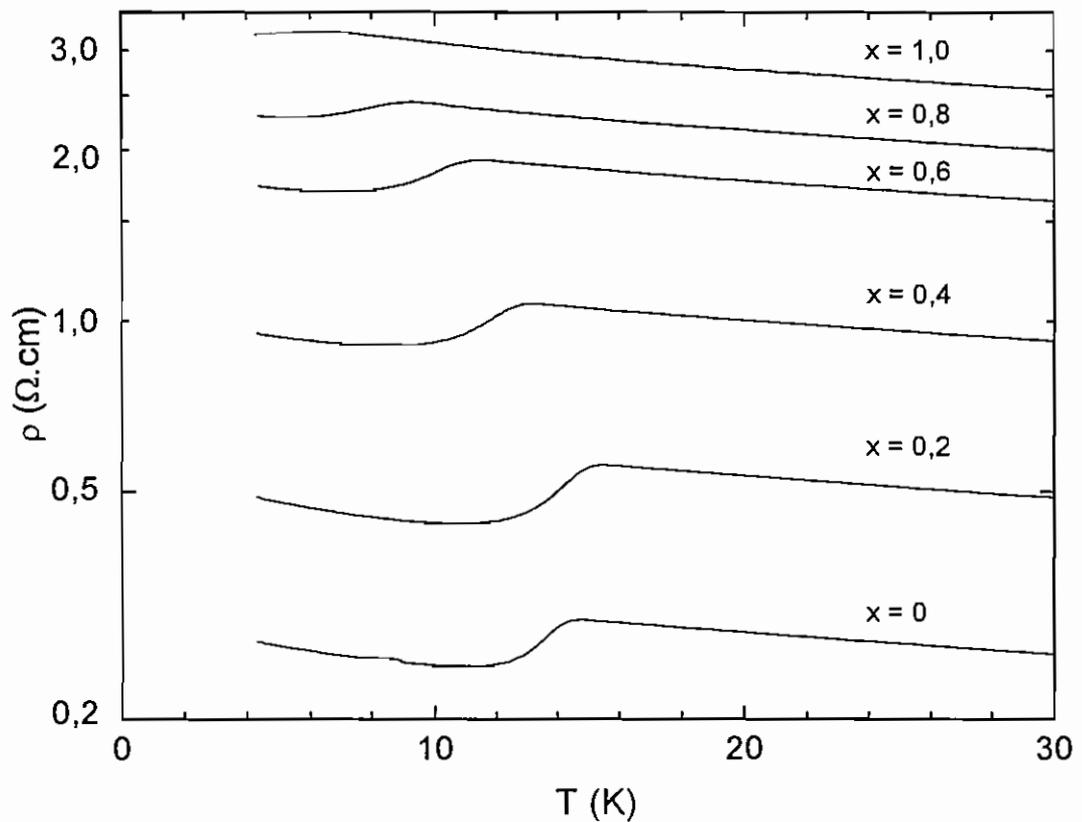


Figura 4.2.11 – Curvas de resistividade elétrica ρ em função da temperatura T das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 950°C .

acima de ≈ 20 K aumenta com o decréscimo da temperatura para todas as amostras estudadas. Este aumento de $\rho(T)$ exemplifica um comportamento observado em todas as amostras policristalinas destes materiais, ou seja, em altas temperaturas a resistividade elétrica comporta-se como a de um material semiconductor. Ainda, para uma dada temperatura, o conjunto de curvas de $\rho(T)$ mostra que o composto $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ apresenta a menor magnitude de resistividade elétrica, ou seja, é o que apresenta o caráter mais metálico de toda a série. Ampliando esta observação, é evidente que a magnitude de $\rho(T)$ cresce sistematicamente com o aumento da concentração de Eu. Esta

observação pode ser uma outra indicação do efeito de desordem decorrente da substituição de Sm por Eu nestas séries.

Observa-se também nos resultados de $\rho(T)$ que abaixo de uma temperatura, denominada de T_{ci}^{res} , as curvas apresentam uma queda parcial na magnitude de $\rho(T)$. Entretanto, com o decréscimo da temperatura, a resistividade elétrica do material não atinge o estado de resistência zero e em muitos casos $\rho(T)$ volta a crescer em baixas temperaturas, revelando um comportamento do tipo reentrante. No composto $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$, por exemplo, o início da queda é observada em $T_{ci}^{res} = 15,7$ K. Por outro lado, abaixo de 9,7 K a resistividade elétrica volta a crescer. De acordo com o modelo da transição supercondutor-isolante em sistemas granulares, introduzido anteriormente, o aumento da resistividade elétrica com o decréscimo da temperatura é uma evidência do efeito da competição entre os pares de Cooper, que são formados nas regiões supercondutoras com o decréscimo da temperatura e os portadores normais, responsáveis pela condução elétrica entre essas regiões [11]. O crescimento da resistividade elétrica abaixo de T_{ci}^{res} sugere que a fração supercondutora nestes compostos deve ser menor do que o limite de percolação em três dimensões, de aproximadamente 30 % [10].

Os valores das temperaturas críticas das amostras policristalinas de $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 950 °C foram determinados e computados na Figura 4.2.12. Nota-se que os valores de T_c^{res} decrescem com o aumento da concentração de Eu. Este decréscimo em T_c^{res} está em completo acordo com o decréscimo em T_c^{mag} observado a partir dos resultados de magnetização para as mesmas amostras e que foram mostrados na Figura 4.2.8.

Para ampliar a discussão feita acima, a Figura 4.2.13 mostra a resistividade elétrica normalizada em relação à temperatura da primeira

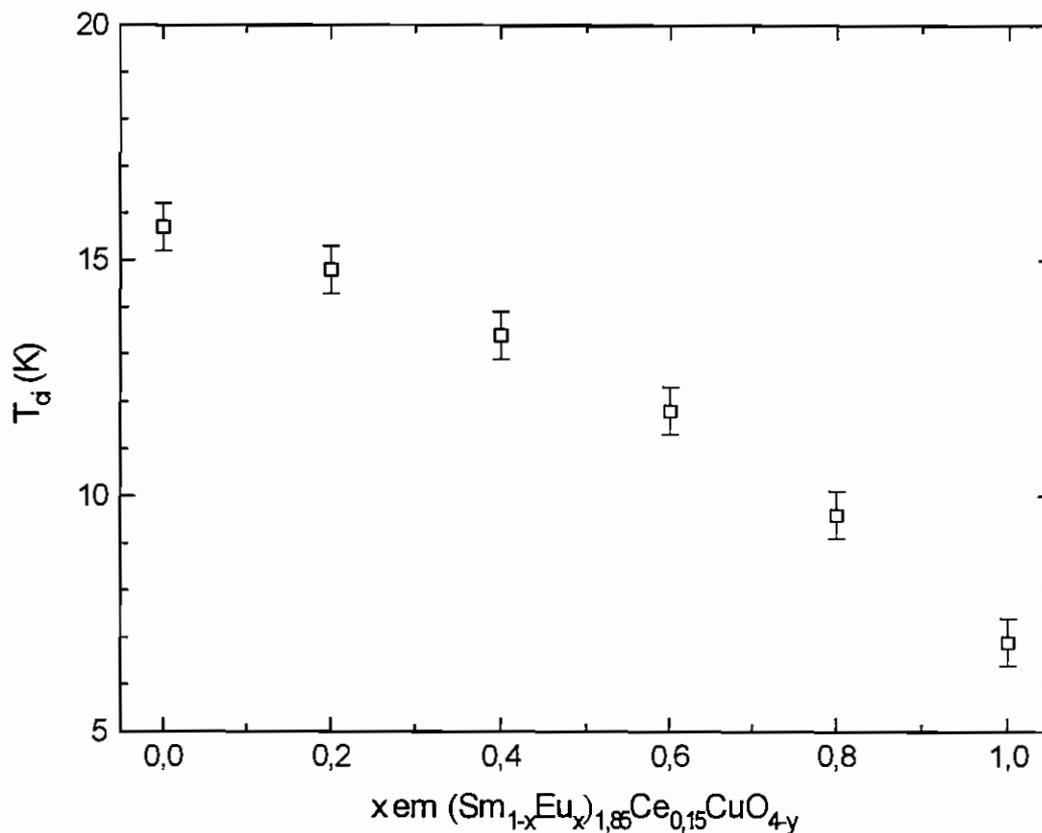


Figura 4.2.12 – Temperaturas de transição crítica supercondutora inferidas a partir das curvas $\rho(T)$ das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 950 °C.

transição e ao valor máximo da resistividade para as curvas mostradas na Figura 4.2.11. Nota-se, a partir dos resultados, que os compostos com maior concentração de Sm apresentam uma queda maior em $\rho(T)$ em T_c^{res} , indicando que a fração supercondutora deve ser maior nessas amostras. Este resultado reflete de forma consistente as estimativas feitas através da fração Meissner na série. Foi observado que a fração supercondutora decresce substancialmente com o aumento da concentração de Eu, fato que é evidenciado a partir dessas curvas de $\rho(T)$. Entretanto, pode-se notar que as frações supercondutoras ainda são menores que o limite de percolação, uma vez que o estado de resistência zero não é observado em nenhum material estudado.

Como dito anteriormente, o tratamento térmico feito em temperaturas acima da temperatura eutética revelou melhoras significativas nas propriedades

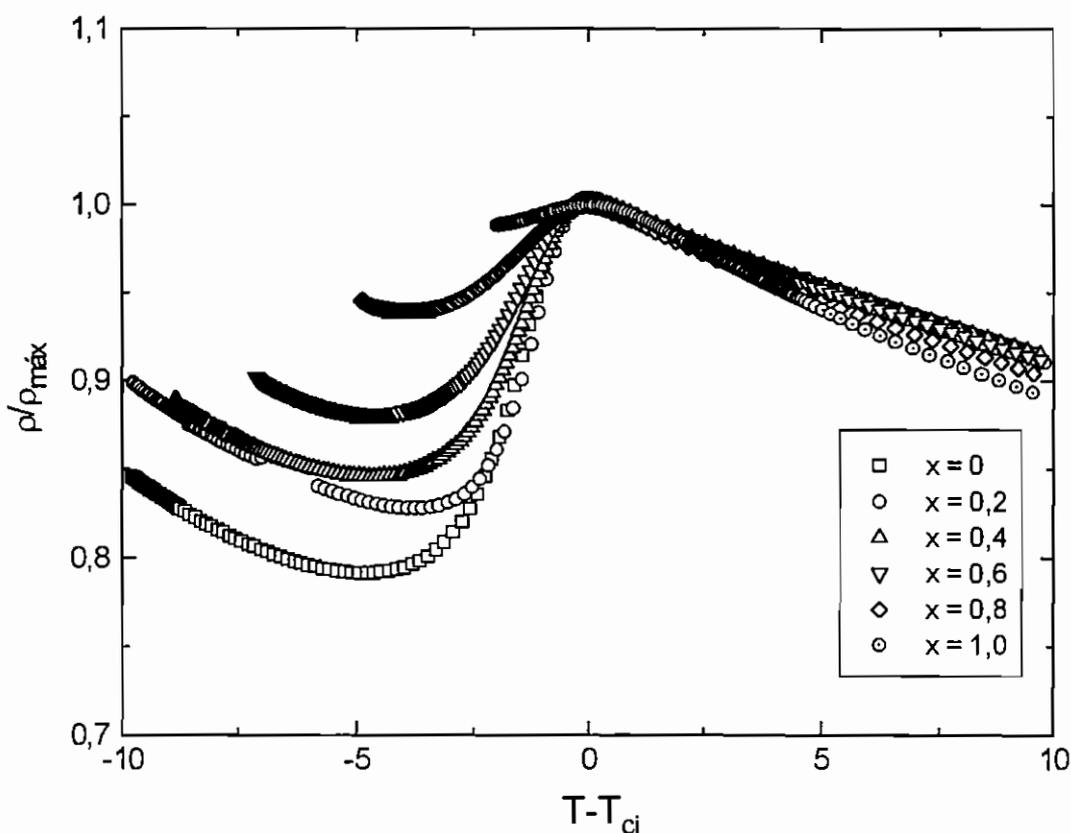


Figura 4.2.13 – Curvas de resistividade elétrica ρ em função de $T - T_{\text{ci}}$ (T_{ci} = temperatura crítica supercondutora) de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidos a $950 \text{ }^\circ\text{C}$, normalizadas em relação temperatura crítica e máxima de cada amostra da série.

supercondutoras dos compostos de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,4$). Sendo assim, algumas dessas amostras foram caracterizadas via medidas de resistividade elétrica, as quais são mostradas na Figura 4.2.14. Nessa Figura são mostradas as curvas das amostras com $x = 0$ e $0,2$. Pode-se observar que as curvas mostradas aqui são muito diferentes das obtidas nas amostras tratadas a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ e mostradas na Figura 4.2.11. Em particular, a amostra com $x = 0$, ou seja, de $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, revela a ocorrência do estado de resistência zero abaixo de $T_{\text{c}}^{\text{res}} \approx 19 \text{ K}$. A curva da amostra com $x = 0,2$ também revela uma queda apreciável na magnitude de $\rho(T)$ em $T_{\text{c}}^{\text{res}} \approx 19 \text{ K}$, mas não experimenta o estado de resistência zero mesmo em temperaturas tão baixas quanto $4,2 \text{ K}$. Ainda, a curva da amostra com $x = 0$ é um exemplo de

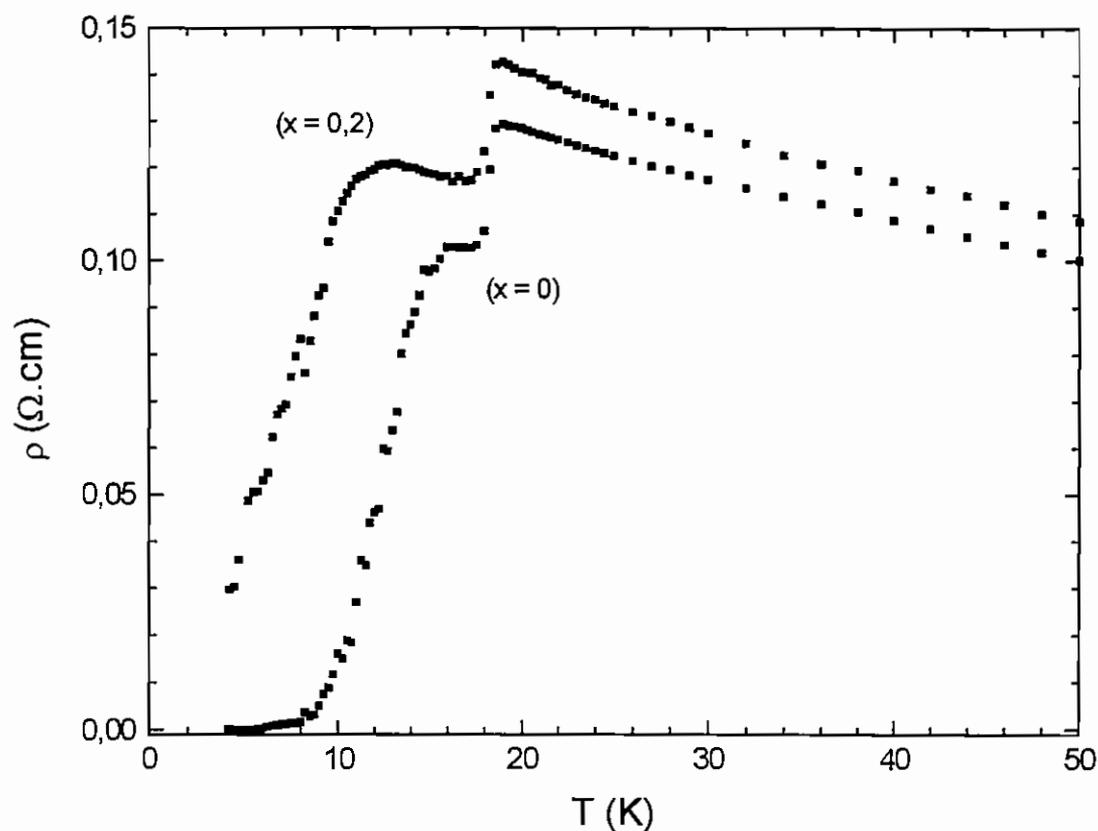


Figura 4.2.14 – Curvas de resistividade elétrica ρ em função da temperatura das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,4$) tratadas a 1100°C e reduzidas a 950°C .

um comportamento típico da chamada dupla transição supercondutora [2]. De acordo com o modelo granular considerado anteriormente, o estado de resistência zero deve ter sido obtido primariamente na amostra com $x = 0$ devido a um melhor acoplamento entre as ilhas supercondutoras através do efeito Josephson

REFERÊNCIAS

- [1] J. T. Markert, J. Beille, J. J. Neumeier, E. A. Early, C. L. Seaman, T. Moran e M. B. Maple, *Phys. Rev. Lett* **64**, 80 (1990).
- [2] E. A. Early, C. C. Almasan, R. F. Jardim e M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **47**, 433 (1993).
- [3] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [4] C. E. Kuklewicz e J. T. Markert, *Physica C* **253**, 308 (1995).
- [5] T. H. Meen, H. D. Yang, W. J. Huang, Y. C. Chen, W. H. Lee, J. H. Shieh e H. C. Ku, *Physica C* **260**, 117 (1996).
- [6] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, MA (1978).
- [7] I. Mangelschots, N. H. Andersen, B. Lebech, A. Wisniewski e C. S. Jacobsen, *Physica C* **203**, 369 (1992).
- [8] T. Kamiyama, F. Izumi, H. Takahashi, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, H. Shaked, T. O. Mason e M. Seabaugh, *Physica C* **229**, 377 (1994).
- [9] H. Itoh e M. Kusunashi, *Physica C* **185–189**, 919 (1991).
- [10] C. Ebner e D. Stroud, *Phys. Rev. B* **25**, 5711 (1982).
- [11] A. M. Finkel'stein, *Physica B* **197**, 636 (1994).

3. Investigação dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$)

Analogamente aos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 0,20$), onde o lantanídeo é parcialmente substituído por Ce, os compostos em que os Ln são substituídos por Th, $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x \approx 0,15$) também apresentam supercondutividade quando o sítio cristalográfico do lantanídeo (Ln) na estrutura T' é ocupado por Ln = Pr, Nd ou Sm [1, 2]. Estes compostos, entretanto, apresentam temperaturas críticas supercondutoras T_{ci} ligeiramente inferiores aos compostos similares onde o Ln é substituído por Ce [1]. Um exemplo ilustrativo deste comportamento ocorre nos compostos isomórficos $\text{Sm}_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ que depende da natureza do íon substituinte $\text{M} = \text{Ce}$ ou Th. Quando $\text{M} = \text{Ce}$, o material apresenta temperatura crítica supercondutora $T_{ci} \approx 20 \text{ K}$ [1] enquanto o máximo valor de T_{ci} para os compostos com $\text{M} = \text{Th}$ foi observado ser $T_{ci} \approx 13 \text{ K}$ [3]. Estas diferenças observadas nas temperaturas críticas supercondutoras podem estar relacionadas, a priori, com diversos fatores. Dentre esses fatores, há pelo menos três pontos importantes que devem ser exaltados em relação às substituições de Ln por Ce ou Th:

i) Os resultados de medidas espectroscópicas revelam que a valência do Ce nestes compostos pode ser descrita como uma mistura entre os estados +3 e +4 [4, 5]. Isto não pode ser afirmado para os compostos com Th, ou seja, acredita-se que o Th sempre deve ser encontrado no seu estado único de valência +4 [6]. Aqui parece ser importante lembrar que a injeção de portadores nos planos de CuO_2 da estrutura T' depende essencialmente do estado de valência dos íons substituintes como o Ce e o Th. Logo, baseado apenas nos resultados de T_{ci} , é possível que uma valência intermediária entre +3 e +4 otimize o número ideal de portadores nos planos CuO_2 e a temperatura crítica supercondutora nestes materiais;

ii) A partir de uma análise baseada em argumentos puramente estéricos, a substituição de Ln presentes na estrutura T' por Ce^{+4} ou Th^{+4} não deveria

alterar drasticamente as propriedades do material, pois os raios iônicos destes elementos, para a coordenação VIII, são muito próximos, ou seja, 0,97 Å e 1,05 Å [7] para o Ce e Th, respectivamente. Entretanto, considerando a valência intermediária entre Ce^{+4} e Ce^{+3} , este último com raio iônico 1,143 Å [7] para a coordenação VIII, a variação, pelo menos do parâmetro de rede c , não deve ser muito mais pronunciada que os compostos contendo Th^{+4} ;

iii) Sob o ponto de vista da estrutura eletrônica, a configuração eletrônica de Ce^{+4} , $4f^2 - 4s^2$, é bem diferente do Th^{+4} ($6d^2 - 7s^2$). De fato, os dados da literatura mostram as transições envolvendo a banda $4f$ de Ce nos compostos $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x \approx 0,15$) [8], entretanto, não há nenhuma menção na literatura das bandas participantes do Th^{+4} , provavelmente devido à alta complexidade da estrutura eletrônica deste íon.

Além das diferenças descritas acima, os compostos com Th apresentam um outro inconveniente: são, em geral, mais difíceis de serem obtidos do que os seus isomórficos com Ce. Em relação a este ponto é preciso ressaltar que, em geral, a preparação destes materiais é feita através da mistura estequiométrica de óxidos e carbonatos e conseqüente sinterização. Tal procedimento esbarra em uma lei empírica simples que diz que a difusão de um elemento ou precursor no estado sólido para a formação de um composto qualquer ocorre apenas em temperaturas maiores que a metade de sua temperatura de fusão T_f [9]. Sendo assim, espera-se que a difusão do óxido de Ce (CeO_2 com $T_f \approx 2600$ °C) ou do Th (ThO_2 com $T_f \approx 3200$ °C) deveriam ocorrer apenas em temperaturas maiores que 1300 e 1600 °C, para compostos com Ce ou Th, respectivamente.

Sendo assim, com o objetivo de contribuir com a discussão envolvendo as propriedades físicas gerais destes compostos, foram preparadas amostras policristalinas de $\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0,15, 0,18$) através do método de precursores sol-gel. Cabe salientar que não há nenhum estudo sistemático feito nestes materiais e em particular referente ao composto

$\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, que foi sintetizado pela primeira vez. Isto foi feito para obter detalhes sobre a sua estrutura cristalina e também com o intuito de observar a ocorrência ou não de propriedades supercondutoras nesses materiais. Os detalhes envolvendo a preparação e propriedades gerais destes compostos são descritos abaixo.

3.1. Síntese e propriedades cristalográficas dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Sm, Eu)

Amostras policristalinas de compostos $\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0,15$ e $x = 0,18$) foram preparadas através do método de precursores sol-gel, seguindo o procedimento análogo à preparação dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e que foi discutido anteriormente. Os pós obtidos foram submetidos alternadamente a moagens em um moinho de bolas de ágata e foram submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas entre 930 e 1000 °C, conforme já descrito no Capítulo III, Seção 1.3.

Os pós tratados de $\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0,15$ e $x = 0,18$) foram analisados por difração de raios X. Como mencionado anteriormente, a substituição de Ln por Th é difícil nestes materiais. Sendo assim, os diagramas de difração de raios X obtidos nestes compostos foram importantes para a obtenção de informações sobre a substituição efetiva dos íons terra-rara Sm ou Eu por Th nestas séries. Dentro deste contexto é importante dizer que os resultados de difração de raios X nas amostras de estequiometria $x = 0,15$ e $x = 0,18$ demonstraram a presença de uma reflexão extra ocorrendo na posição angular $2\theta \approx 27,6^\circ$. Esta reflexão é a mais intensa do ThO_2 e indica a presença deste óxido simples no material sob análise. Isto, de fato, é um indicativo de que a substituição de Ln por Th nestas séries não é total e que parte do Th permanece no material na forma segregada de óxido simples ThO_2 . Porém, parece importante dizer também que, nas amostras de

composição $x = 0,15$, a intensidade deste pico pertencente ao ThO_2 diminui sistematicamente com sucessivos tratamentos térmicos feitos na amostra em $T = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 3 dias. Os difratogramas de $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ são mostrados na Figura 4.3.1. No diagrama do composto $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, a reflexão mais intensa de ThO_2 na posição angular $2\theta \approx 27,6^\circ$ praticamente desapareceu. Entretanto, observa-se ainda, pequenas reflexões em $2\theta \approx 35$ e 38° , mostrando que há resquícios de CuO . Por outro lado, no difratograma do composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, observa-se ainda uma pequena reflexão de ThO_2 em $2\theta \approx 27,6^\circ$, além de traços de CuO , identificado por reflexões em $2\theta \approx 35$ e 38° . Estes dois difratogramas mostram, portanto, que apesar de diversos tratamentos térmicos feitos nestas amostras, é muito difícil atingir a fase única.

Através de uma análise atenta de difratogramas como o mostrado na Figura 4.3.1 e dos resultados descritos acima, observou-se o desaparecimento progressivo da reflexão de ThO_2 com o aumento do tempo de tratamento térmico. Foram observados também os deslocamentos esperados nas reflexões pertencentes as fases desejadas ($\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$) em relação às fases sem Th ($\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$), indicando que houve uma substituição parcial de Sm ou Eu por Th na estrutura T' desses materiais. Por outro lado, nos difratogramas tomados nas amostras de composição $x = 0,18$, submetidas a diversos tratamentos térmicos a $T = 980 \text{ }^\circ\text{C}$ por diversos dias, não se observou o completo desaparecimento da reflexão pertencente ao ThO_2 em $2\theta = 27,6^\circ$. Este resultado indica que, apesar de diversas moagens e tratamentos térmicos prolongados, alguns feitos em temperaturas acima da temperatura eutética, não foi observada uma substituição completa de Sm e/ou Eu por Th na estrutura T' . A detecção de reflexões pertencentes ao ThO_2 nas amostras de estequiometria $x = 0,18$ indica que o limite de solubilidade do Th nas matrizes de $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) deve ser inferior a 0,18 e

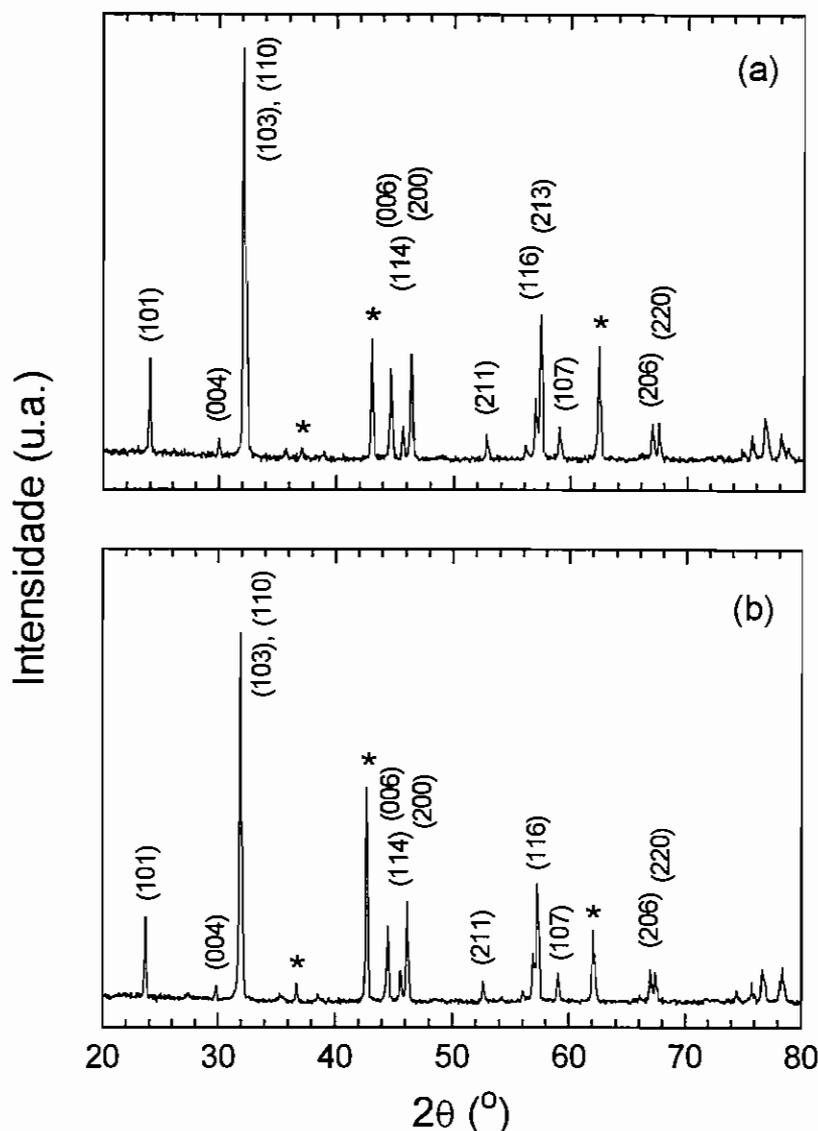


Figura 4.3.1 – Difratomogramas típicos de amostras de: (a) $\text{Sm}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ e (b) $\text{Eu}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ tratadas ao ar a 980 °C por 72 h. As reflexões marcadas por (*) indicam a fase MgO, usada como padrão interno.

possivelmente próximo de 0,15. Ainda, este limite de solubilidade é inferior também em relação aos compostos isomórficos com Ce do tipo $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, onde o limite de solubilidade do Ce é aproximadamente 0,19 e 0,18, respectivamente.

A partir dos difratogramas obtidos, os parâmetros de rede a e c das amostras de $\text{Sm}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ foram refinados e os

resultados deste refinamento são mostrados nas Tabelas 4.3.1 e 4.3.2, respectivamente. Nestas Tabelas foram inseridos também os valores dos parâmetros de rede dos compostos não substituídos $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ e dos compostos contendo Ce para uma comparação das grandezas presentes.

Tabela 4.3.1 – Parâmetros de rede a e c dos compostos $\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Sm}_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$).

	$\text{Sm}_2\text{CuO}_{4-y}$	$\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$	$\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$
a (Å)	3,9165	3,9252	3,9211
c (Å)	11,981	11,952	11,914
V (Å ³)	183,78	184,15	183,18

Tabela 4.3.2 – Parâmetros de rede a e c dos compostos $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$).

	$\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$	$\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$	$\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$
a (Å)	3,9025	3,9151	3,9085
c (Å)	11,910	11,886	11,850
V (Å ³)	181,38	182,19	181,02

A partir dos raios iônicos dos lantanídeos envolvidos $r(\text{Sm}^{+3}) = 1,079$ Å, $r(\text{Eu}^{+3}) = 1,066$ Å, $r(\text{Ce}^{+4}) = 0,97$ Å e $r(\text{Th}^{+4}) = 1,05$ Å, todos considerados com coordenação VIII, a variação dos parâmetros de rede em função do íon substituinte pode ser analisada. Uma vez que o raio iônico dos íons substituintes (Ce ou Th) é menor do que o dos substituídos (Sm ou Eu), espera-se que a substituição resulte em um decréscimo nas distâncias das ligações atômicas presentes na célula unitária, e conseqüentemente, uma contração dos parâmetros de rede a e c . De fato, o parâmetro de rede c decresce com o aumento da substituição de Eu e Sm por Ce e Th. Entretanto, os resultados presentes nas Tabelas 4.3.1 e 4.3.2 permitem concluir que os

parâmetros de rede a aumentam ligeiramente e sistematicamente com o aumento da substituição de Ln por Ce ou Th. Este comportamento, já discutido na série de compostos do tipo $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (veja Seção 1.2), foi também aqui observado em compostos cujo íon substituinte é o Th ao invés de Ce.

3.2. Refinamento de estrutura

Uma vez que há poucos relatos na literatura a respeito da estrutura dos compostos onde o lantanídeo é substituído por Th, foram feitos refinamentos pelo método de Rietveld usando dados de difração de raios X para os compostos $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$. Os resultados destes refinamentos são mostrados nas Figuras 4.3.2 (a) e (b) para os compostos de $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, respectivamente. Esta composição foi escolhida por ser a mais estudada na literatura. Os parâmetros de rede e a coordenada atômica média z ocupada pelo lantanídeo e Th foram refinados e são mostrados na Tabela 4.3.3. A boa concordância do espectro calculado em relação ao espectro experimental mostra que o grupo espacial deve ser preservado, como ocorre com os compostos em que Ln são substituídos por Ce.

3.3. Propriedades físicas

Os pós obtidos de $\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($x = 0,15$ e $x = 0,18$) foram prensados na forma de pastilhas e estas foram reduzidas em diferentes temperaturas: 920, 950 e 980 °C, seguidas de um resfriamento rápido (2 h). Em seguida, medidas de magnetização $M(T)$ e resistência elétrica $R(T)$, ambas em função da temperatura, foram feitas nestas pastilhas com o objetivo de observar evidências do aparecimento de supercondutividade. Entretanto, em nenhuma das amostras medidas, constatou-se a presença de sinal diamagnético ou queda, mesmo que parcial,

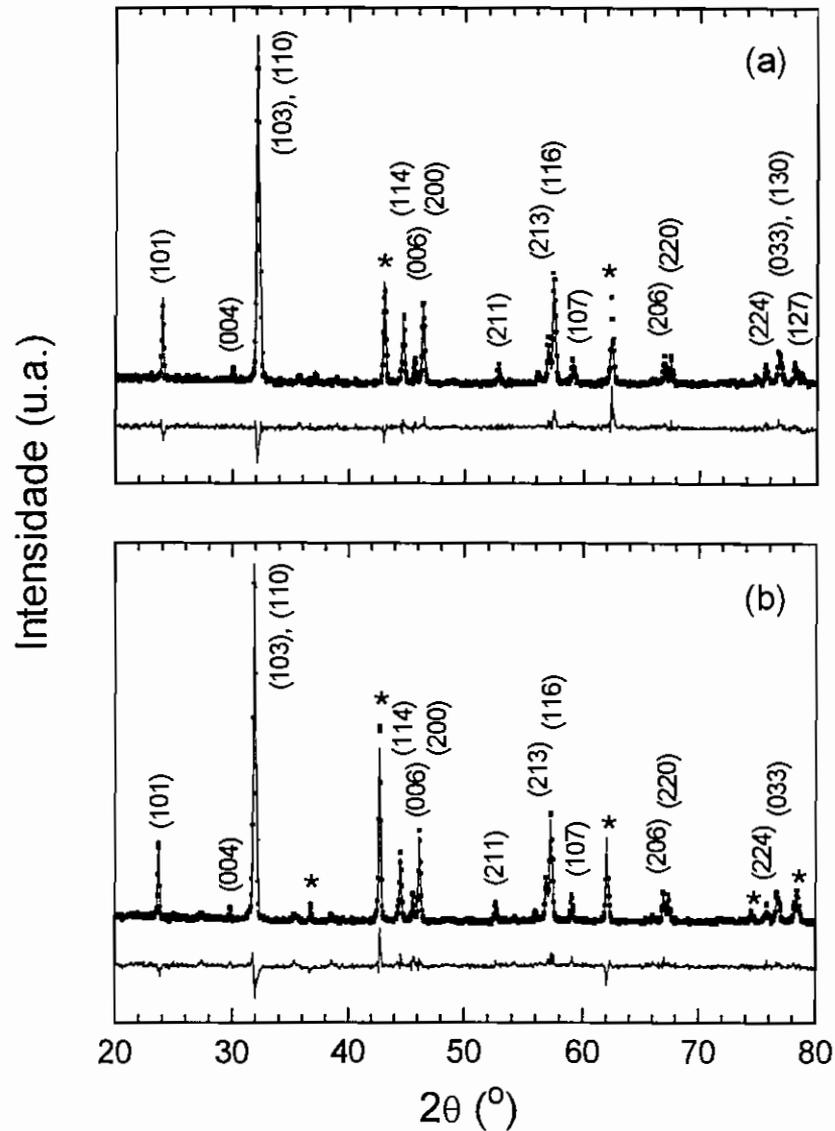


Figura 4.3.2 – Resultados de refinamento pelo método de Rietveld de: (a) $\text{Sm}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ e (b) $\text{Eu}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$. As reflexões marcadas por (*) indicam a fase MgO, usada como padrão interno.

nas curvas de resistividade elétrica em baixas temperaturas. Assim, foi concluído que faz-se necessário uma investigação mais sistemática, sobretudo na preparação destes materiais, para que seja inferido algum comentário sobre o aparecimento de supercondutividade nos compostos do tipo $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}; 0 \leq x \leq 0,15$).

Tabela 4.3.3 – Resultados de refinamento pelo método de Rietveld dos compostos $\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

	$\text{Sm}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$	$\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$
a (Å)	3,9252	3,9151
c (Å)	11,952	11,886
V (Å ³)	184,15	182,20
Ln: n	0,925	0,925
z	0,3509	0,3502
Th: n	0,075	0,075
z	0,3509	0,3502
R_p (%)	10,67	10,74
R_{wp} (%)	13,48	13,45
R_{exp} (%)	9,34	9,38
S	1,44	1,43
r^{TR} (Å)	1,077	1,065

REFERÊNCIAS

- [1] Veja, por exemplo, M. B. Maple, N. Y. Ayoub, J. Beille, T. Bjornholm, Y. Dalichaouch, E. A. Early, S. Ghamaty, B. W. Lee, J. T. Markert, J. J. Neumeier, G. Nieva, L. M. Paulius, I. K. Schuller, C. L. Seaman e P. K. Tsai, em *Proceedings of the ICTPS'90 International Conference on Transport Properties of Superconductors*, editado por R. Nicolsky, World Scientific, Singapore (1990), pag. 536.
- [2] E. A. Early, N. Y. Ayoub, J. Beille, J. T. Markert e M. B. Maple, *Physica C* **160**, 320 (1989).
- [3] R. F. Jardim, E. A. Early e M. B. Maple, *Bull. Am. Phys. Soc.* **37**, 567 (1992).
- [4] J. M. Tranquada, M. Strongin, G. C. Smith, Y. K. Tao, R. L. Meng, P. H. Hor, C. W. Chu, G. Cao e J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **42**, 4763 (1990).
- [5] P. H. Hor, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, Y. C. Tao, Z. J. Huang, W. Rabalais e C. W. Chu, *Physica C* **159**, 629 (1989).
- [6] T. C. Huang, E. Moran, A. I. Nazzal, J. B. Torrance e P. W. Wang, *Physica C* **159**, 625 (1989).
- [7] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [8] A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida e E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **42**, 325 (1990).
- [9] R. German, em *Liquid Phase Sintering*, Plenum Press, New York (1985).

4. Análise estrutural dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$)

Nas Seções anteriores, 1, 2 e 3, foram apresentados os resultados das caracterizações estruturais, magnéticas e de transporte das séries de compostos do tipo $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$), e $\text{Ln}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Sm, Eu), respectivamente. Os resultados do comportamento da estrutura cristalina destes compostos mostraram uma dependência dos parâmetros de rede a e c e da coordenada atômica média z do lantanídeo, Ce ou Th na estrutura T' com o lantanídeo (Ln), o substituinte (M = Ce, Th) e a estequiometria x . Foram observados que nos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$), onde o Sm^{+3} ($r = 1,079 \text{ \AA}$) [1] foi gradualmente substituído por Eu^{+3} ($r = 1,066 \text{ \AA}$) [1], de raio iônico menor e de mesma valência +3 do Sm, os parâmetros de rede a e c decrescem sistematicamente com o aumento de Eu e obedecem a um comportamento puramente estérico. Entretanto, nos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e $\text{Ln}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Sm, Eu), embora o Ce ($r = 0,97 \text{ \AA}$) [1] e o Th ($r = 1,05 \text{ \AA}$) [1] sejam menores que Sm ($r = 1,079 \text{ \AA}$) [1] ou Eu ($r = 1,066 \text{ \AA}$) [1], o parâmetro de rede a aumenta de forma monotônica com o aumento da substituição de Ce ou Th. Este é um resultado inesperado e de certa forma interessante, uma vez que esta expansão nas dimensões do plano $a - b$ reflete essencialmente uma expansão das ligações de Cu-O. Na direção perpendicular ao plano de CuO_2 , no eixo cristalográfico c , observa-se o comportamento esperado, ou seja, um decréscimo monotônico do parâmetro de rede c com o aumento de Ce ou Th. Este fato pode ser interpretado a princípio, como uma forte interação do Ce ou Th, de valência +4 com o plano de CuO_2 . Com o objetivo de ampliar esta discussão sobre as propriedades estruturais destes compostos, foram feitos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld das séries de compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; $0 \leq x \leq 0,20$),

$\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; 0 \leq x \leq 0,18$), $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$). Acompanhado deste procedimento, foi feito também uma análise sistemática e detalhada da variação estrutural nestas séries, com o objetivo de investigar o mecanismo de transferência de carga do substituinte (Ce ou Th) para os planos de CuO_2 [2, 3], responsável pelo aparecimento de supercondutividade nestes materiais.

4.1. Resultados de refinamento de parâmetros estruturais dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$)

Com os objetivos descritos anteriormente, além dos compostos que já foram analisados nas Seções anteriores, foram preparadas novas amostras com as estequiometrias descritas abaixo:

- i) $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$);
- ii) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$);
- iii) $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$);
- iv) $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$); e
- v) $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Cabe salientar aqui que o número de compostos preparados e estudados excede em muito os descritos anteriormente. Desta forma, as discussões que são descritas a seguir estão sendo suportadas por um estudo sistemático feito em mais de 50 materiais com diferentes estequiometrias.

Sendo assim, as amostras em forma de pó das séries descritas acima foram analisadas por difração de raios X. A partir destes resultados, foram feitos refinamentos pelo método de Rietveld. Antes da apresentação destes resultados, algumas considerações devem ser feitas em relação às medidas de difração de raios X, como descrito a seguir:

i) Intervalo angular medido. Para todas as amostras analisadas, foi escolhido o intervalo angular de medida entre $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, uma vez que nesta região aparecem as reflexões de Bragg mais intensas. Acima de $2\theta = 80^\circ$, as intensidades das reflexões tornam-se cada vez menores, com valores inferiores a 5 % da intensidade máxima da fase. Para verificar-se uma possível influência do intervalo escolhido na qualidade do ajuste, foi feita uma medida do composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ entre $20 \leq 2\theta \leq 128^\circ$, como já foi mencionado na Seção 4.1 e em seguida, foram feitos dois refinamentos: um na região entre $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, e um outro na região expandida, entre $20 \leq 2\theta \leq 128^\circ$. Os parâmetros refinados nestas duas regiões foram muito próximos e as variações encontradas estão dentro da precisão da medida. Adicionalmente, verificou-se que o fator de qualidade do ajuste foi pior com a escolha de um intervalo maior, ou seja, R_{wp} aumentou em 8 %. Desta forma, conclui-se que a escolha do intervalo angular de medida entre $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ não afeta a qualidade do ajuste e este intervalo angular atende às condições para a obtenção de um bom refinamento;

ii) Passo angular. O passo angular escolhido foi de $0,05^\circ$. Em uma medida feita com um passo angular de $0,05^\circ$, obtém-se de 10 a 20 pontos experimentais por reflexão. Em geral, este número de pontos é suficiente para que seja feito um bom ajuste pelo método de refinamento Rietveld. É evidente que um passo angular menor aumenta o número de pontos experimentais para aproximadamente 20 a 50 pontos por reflexão de Bragg, o que a primeira vista pode parecer um acréscimo na quantidade de dados considerados no refinamento de estrutura. Entretanto, embora haja um aumento de pontos medidos, o perfil do pico não é alterado significativamente e, conseqüentemente, nem os valores dos parâmetros refinados. Uma outra limitação no uso de passos angulares menores do que $0,05^\circ$, é que o tempo de medida torna-se cada vez maior, excedendo em alguns casos, 12 h para a

medida de uma única amostra. Assim, nas amostras estudadas, foi considerado suficiente fazer medidas com passo angular de 0,05 °;

iii) Tempo de contagem: O tempo de contagem adotado para as medidas foi de 5 a 10 s. É conhecido que o aumento de tempo de contagem melhora a estatística da contagem, o que pode ser analisada através do desvio padrão da intensidade medida, dado por [4]:

$$\sigma = \pm\sqrt{N}, \quad (4.8)$$

onde N é a intensidade medida. Desta forma, o desvio padrão relativo, σ/N , decresce com o aumento da intensidade N . Por outro lado, a medida que N cresce, o decréscimo no desvio padrão torna-se cada vez menor. Isto significa que mesmo aumentando o tempo de contagem, a estatística de contagem não melhora significativamente. Assim, da mesma forma que é feita a escolha do passo angular, a escolha do tempo de contagem deve ser um valor que otimiza a relação benefício-tempo. Assim, foi adotado o tempo de contagem entre 5 e 10 s.

Em relação aos parâmetros ajustados, pode-se fazer também algumas considerações. Os parâmetros estruturais ajustados a partir dos difratogramas foram: os parâmetros de rede a e c e a coordenada atômica média z ocupada pelos átomos de lantanídeo (Ln), Ce ou Th. É conveniente lembrar aqui que a única coordenada que pode ser refinada na estrutura T' é a coordenada fracionária z na direção do eixo cristalográfico c ocupada pelos átomos de lantanídeo (Ln), Ce ou Th (veja Figura 2.2.2). As outras coordenadas, ocupadas pelo Cu, O(1) e O(2) são mantidas fixas. Os átomos de oxigênio O(3) não foram considerados, uma vez que ainda há controvérsia sobre a ocupação ou não deste sítio cristalográfico [5–7]. Além disso, a ocupação deste sítio é muito pequena, sendo menor que 0,005 [5–7] e a introdução ou não deste sítio no refinamento não traz qualquer alteração nos parâmetros refinados, nem nos fatores de qualidade R_p e R_{wp} do ajuste.

O parâmetro térmico isotrópico B dos átomos que compõem a estrutura T' foi mantido fixo, tomando-se valores da literatura [8] (veja Tabela 3.1.4). Este procedimento foi adotado, uma vez que não foi possível refinar estes parâmetros com a precisão desejada.

Além dos parâmetros estruturais, foram refinados também outros parâmetros relacionados com a contribuição instrumental, como:

i) escala do difratograma;

ii) o nível e forma do ruído de fundo. O nível e a forma de ruído de fundo afeta intensamente os fatores de qualidade R_p e R_{wp} do refinamento. Em geral, a forma de ruído de fundo é modelada por uma função polinomial de ordem n ($n = 0$ a 5);

iii) deslocamento sistemático dos picos (DISP). Estes deslocamentos têm sido observados com mais frequência nas medidas feitas em difratômetros, nos quais pode haver uma imprecisão na posição da amostra em relação ao plano de difração;

iv) a função que modela o perfil de difração e a largura das reflexões. Uma função recomendada na literatura e que modela bem o perfil de difração, é a chamada pseudo-Voigt [8, 9], ou seja, uma combinação dos perfis gaussiano e lorentziano (veja Equação 3.10).

Um bom ajuste destes parâmetros que modelam o perfil instrumental contribui para a obtenção de valores confiáveis nos parâmetros estruturais.

Com estas considerações feitas, os resultados de refinamento feitos em $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$), $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$), $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$), $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) são mostrados nas Tabelas 4.4.1 a 4.4.5, respectivamente. Nestas Tabelas, são mostrados os valores dos parâmetros de rede a e c , coordenada atômica média z ocupada pelos átomos de (Ln), Ce ou Th, o fator de ocupação de cada átomo, os fatores de ajuste

Tabela 4.4.1 – Resultados de refinamento Rietveld dos compostos $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$).

	$x = 0$	$x = 0,05$	$x = 0,08$	$x = 0,10$	$x = 0,12$	$x = 0,15$	$x = 0,18$	$x = 0,20$
a (Å)	3,9582	3,9599	3,9598	3,9598	3,9606	3,9609	3,9614	3,9609
c (Å)	12,231	12,209	12,193	12,178	12,167	12,150	12,139	12,136
V (Å ³)	191,63	191,44	191,18	190,95	190,86	190,62	190,49	190,40
Pr: n	1,00	0,075	0,060	0,050	0,040	0,025	0,010	0,900
z	0,3522	0,3520	0,3525	0,3515	0,3525	0,3527	0,3526	0,3527
Ce: n	0	0,025	0,040	0,050	0,060	0,075	0,090	0,100
z	–	0,3520	0,3525	0,3515	0,3525	0,3527	0,3526	0,3527
R_p (%)	9,03	10,48	9,05	11,12	9,97	8,97	9,35	9,48
R_{exp} (%)	11,91	13,08	11,66	14,28	13,50	11,37	12,07	12,20
R_{exp} (%)	8,57	9,83	8,34	9,58	8,19	8,95	8,91	8,81
S	1,39	1,33	1,40	1,49	1,65	1,27	1,36	1,38
r_{TR} (Å)	1,126	1,122	1,120	1,118	1,117	1,114	1,112	1,110

Tabela 4.4.2 – Resultados de refinamento Rietveld dos compostos Nd_{2-x}Ce_xCuO_{1-y} (0 ≤ x ≤ 0,17).

	x = 0	x = 0,05	x = 0,08	x = 0,10	x = 0,12	x = 0,14	x = 0,15	x = 0,16	x = 0,17
a (Å)	3,9434	3,9442	3,9450	3,9454	3,9459	3,9464	3,9470	3,9472	3,9471
c (Å)	12,159	12,135	12,114	12,106	12,095	12,082	12,077	12,073	12,066
V (Å ³)	189,08	188,77	188,53	188,45	188,32	188,17	188,15	188,11	187,98
Nd: n	1	0,975	0,960	0,950	0,940	0,930	0,925	0,920	0,915
z	0,3520	0,3526	0,3526	0,3527	0,3537	0,3532	0,3536	0,3528	0,3538
Ce: n	0	0,025	0,040	0,050	0,060	0,070	0,075	0,080	0,085
z	-	0,3526	0,3526	0,3527	0,3537	0,3532	0,3536	0,3528	0,3538
R _p (%)	9,73	9,41	9,19	9,00	10,50	9,37	8,65	8,52	9,05
R _{wp} (%)	12,57	12,55	12,09	11,74	13,07	12,18	11,06	11,34	11,76
R _{exp} (%)	9,85	10,38	9,81	9,94	9,47	10,39	9,12	9,16	10,09
S	1,28	1,21	1,23	1,18	1,38	1,17	1,21	1,24	1,17
r ^{TR} (Å)	1,109	1,106	1,103	1,102	1,101	1,0993	1,0986	1,0979	1,0972

Tabela 4.4.3 – Resultados de refinamento Rietveld dos compostos $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$).

	$x = 0$	$x = 0,12$	$x = 0,13$	$x = 0,14$	$x = 0,15$	$x = 0,16$	$x = 0,17$	$x = 0,19$	$x = 0,20$
a (Å)	3,9165	3,9206	3,9194	3,9189	3,9211	3,9210	3,9218	3,9212	3,9207
c (Å)	11,981	11,918	11,918	11,902	11,914	11,900	11,898	11,894	11,895
V (Å ³)	183,77	183,20	183,07	182,78	183,18	182,95	182,99	182,87	182,85
Sm: n	1	0,940	0,935	0,930	0,925	0,920	0,915	0,905	0,900
z	0,3499	0,3489	0,3505	0,3516	0,3507	0,3506	0,3502	0,3511	0,3514
Ce: n	0	0,060	0,065	0,070	0,075	0,080	0,085	0,095	0,100
z	–	0,3489	0,3505	0,3516	0,3507	0,3506	0,3502	0,3511	0,3514
R_p (%)	14,62	29,05	17,11	19,78	31,01	19,91	22,97	25,59	21,13
R_{wp} (%)	23,74	36,87	21,44	26,26	39,59	25,55	29,77	34,32	29,11
R_{exp} (%)	9,54	12,34	14,17	13,05	13,52	13,59	12,99	13,66	13,14
S	2,49	2,99	1,51	2,01	2,93	1,88	2,29	2,51	2,22
r_{TR} (Å)	1,0790	1,0724	1,0719	1,0714	1,0708	1,0703	1,0697	1,0686	1,0681

Tabela 4.4.4 – Resultados de refinamento Rietveld dos compostos $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

	$x = 0$	$x = 0,05$	$x = 0,15$	$x = 0,18$
a (Å)	3,9431	3,9464	3,9540	3,9552
c (Å)	12,173	12,145	12,119	12,106
V (Å ³)	189,26	189,15	189,46	189,39
Nd: n	1	0,975	0,925	0,910
z	0,3525	0,3530	0,3516	0,3517
Th: n	0	0,025	0,075	0,090
z	–	0,3530	0,3516	0,3517
R_p (%)	8,12	12,57	13,10	15,35
R_{wp} (%)	12,10	16,38	16,87	19,16
R_{exp} (%)	7,62	20,47	20,39	27,17
S	1,59	0,80	0,83	0,70
r^{TR} (Å)	1,1090	1,1070	1,1046	1,1037

Tabela 4.4.5 – Resultados de refinamento Rietveld dos compostos (Nd_{1-x}Sm_x)₂CuO_{4-y} (0 ≤ x ≤ 1)

	x = 0	x = 0,1	x = 0,2	x = 0,3	x = 0,4	x = 0,5	x = 0,6	x = 0,7	x = 0,8	x = 0,9	x = 1,0
a (Å)	3,9431	3,9414	3,9383	3,9358	3,9330	3,9304	3,9272	3,9245	3,9221	3,9184	3,9165
c (Å)	12,173	12,160	12,135	12,118	12,100	12,081	12,059	12,039	12,024	11,998	11,981
V (Å ³)	189,26	188,91	188,21	187,72	187,16	186,63	185,99	185,43	184,96	184,22	183,78
Nd: n	1	0,95	0,8	0,85	0,6	0,75	0,4	0,65	0,2	0,55	0
z	0,3525	0,3517	0,3502	0,3522	0,3527	0,3530	0,3514	0,3523	0,3511	0,3514	–
Sm: n	0	0,05	0,2	0,15	0,4	0,25	0,6	0,35	0,8	0,45	1,0
z	–	0,3517	0,3502	0,3522	0,3527	0,3530	0,3514	0,3523	0,3511	0,3514	0,3499
R _p (%)	8,12	10,19	11,25	8,73	8,49	10,89	6,55	11,53	6,19	8,64	14,62
R _{wp} (%)	12,10	15,63	15,31	13,54	11,93	14,64	8,74	18,52	9,07	13,69	23,74
R _{exp} (%)	7,62	8,17	11,59	7,18	7,21	10,76	6,50	6,07	6,42	6,54	9,54
S	1,59	1,91	1,32	1,88	1,65	1,36	1,34	3,05	1,41	2,09	2,49
r _{TR} (Å)	1,109	1,106	1,103	1,100	1,097	1,094	1,091	1,088	1,085	1,082	1,079

ponderado (R_{wp}), esperado (R_{exp}) e a razão S entre R_{wp} e R_{exp} . Os valores de r^{TR} representam o raio iônico médio dos átomos de lantanídeo, Ce ou Th presentes nos compostos analisados, considerando-se as proporções das terras raras Ln, Ce ou Th que participam da estrutura T' . Alguns resultados de refinamento já foram mostrados anteriormente, como no caso dos compostos $Eu_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ (Figura 4.1.12), $(Sm_{0,4}Eu_{0,6})_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ (Figura 4.2.4) e $Ln_{1,85}Th_{0,15}CuO_{4-y}$ ($Ln = Sm$ e Eu) (Figura 4.3.3).

A qualidade do ajuste foi analisada através do fator S , que representa a razão entre o fator de ajuste ponderado (R_{wp}) e o fator de ajuste esperado (R_{exp}). Quanto mais próximo R_{wp} de R_{exp} , melhor é o ajuste. Isto implica que S deve aproximar-se de 1 com a melhoria do refinamento. Nos melhores resultados de refinamento, obteve-se o fator S inferior a 1,3, como é o caso da série de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$). A particularidade nesta série é que o passo angular usado para a medida foi de $0,02^\circ$, ao invés do passo angular de $0,05^\circ$ usado em outras medidas. Em outros casos, como é o caso da série $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$), o fator S variou entre 1,5 e 3,0. Atribui-se os altos valores de S encontrados ($S > 2,0$) a deslocamentos sistemáticos ($\delta > 0,05^\circ$) das reflexões de Bragg encontrados em alguns difratogramas. Estes deslocamentos foram detectados através do deslocamento da posição 2θ das reflexões de MgO, usado como padrão interno. Tal deslocamento sistemático nos difratogramas foi provocado, provavelmente, devido a amostra ter sido colocada fora do plano de difração no suporte de amostras do difratômetro.

Nas próximas Seções, serão analisadas detalhadamente os parâmetros estruturais refinados para diferentes séries da família $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$; $M = Ce, Th$; $0 \leq x \leq 0,20$).

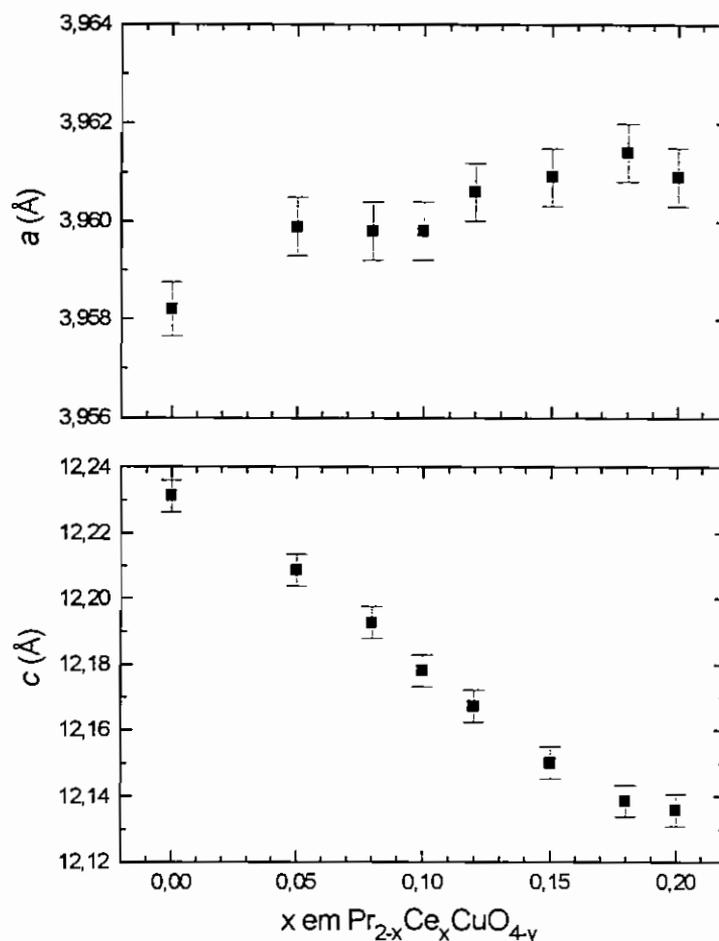


Figura 4.4.1 – Parâmetros de rede a e c em função de x em $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$).

4.2. Parâmetros de rede e a supercondutividade

Nesta Seção é feita uma análise da variação dos parâmetros de rede dos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$) que cristalizam na estrutura T' , em função do raio iônico médio do lantanídeo (Ln) e dos substituintes (Ln' e/ou M). Os parâmetros de rede a e c dos compostos em que Ln é substituído por Ce , como $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$), $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$) e $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$), são mostrados nas Figuras 4.4.1 a 4.4.3, respectivamente. Através destas Figuras pode-se observar que o parâmetro de rede a destas séries aumenta sistematicamente com o aumento de x , enquanto o parâmetro de rede c decresce com o aumento da concentração de Ce . Este comportamento é

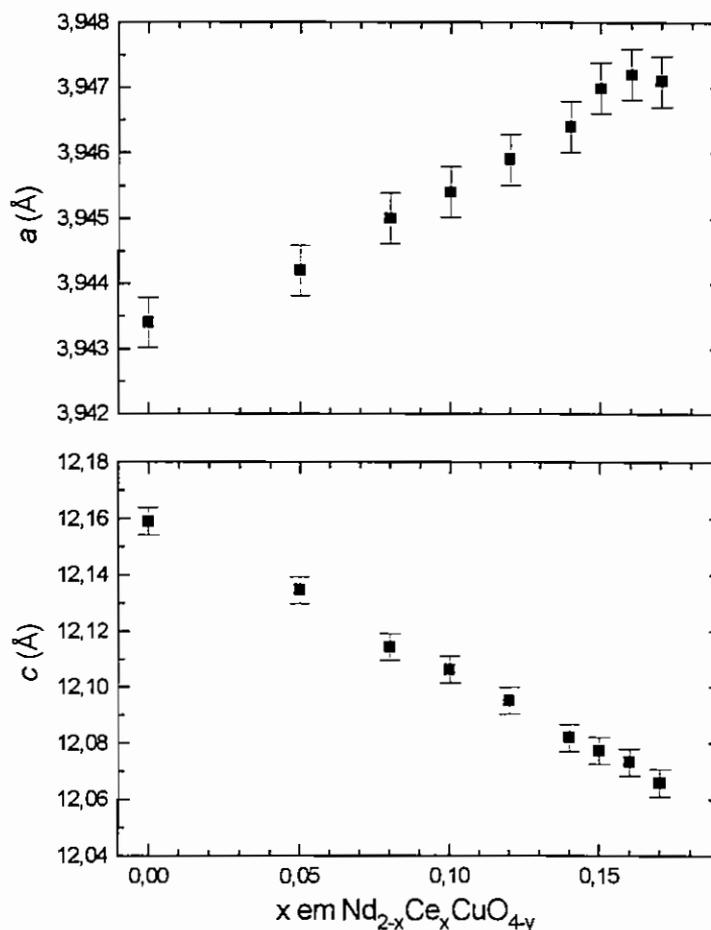


Figura 4.4.2 – Parâmetros de rede a e c em função de x em $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$).

similar ao observado nos parâmetros de rede da série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (veja Figura 4.1.6). Cabe salientar aqui que a substituição de Ln por Ce ou Th resulta em uma injeção de portadores nos planos de CuO_2 . Entretanto, a variação dos parâmetros de rede a e c em função da concentração de Ce pode ser analisada considerando-se apenas os raios iônicos dos lantanídeos envolvidos. O raio iônico dos lantanídeos: Pr, Nd e Sm, de valência +3, com coordenação VIII [1] são 1,126 Å, 1,109 Å e 1,079 Å, respectivamente. O elemento Ce, cuja a valência considerada é +4 tem um raio iônico de 0,97 Å, para a mesma coordenação VIII [1]. Neste ponto, é importante fazer uma consideração importante em relação a valência de Ce. Normalmente, tem sido admitido que a valência de Ce é +4. Entretanto, a valência do Ce determinada

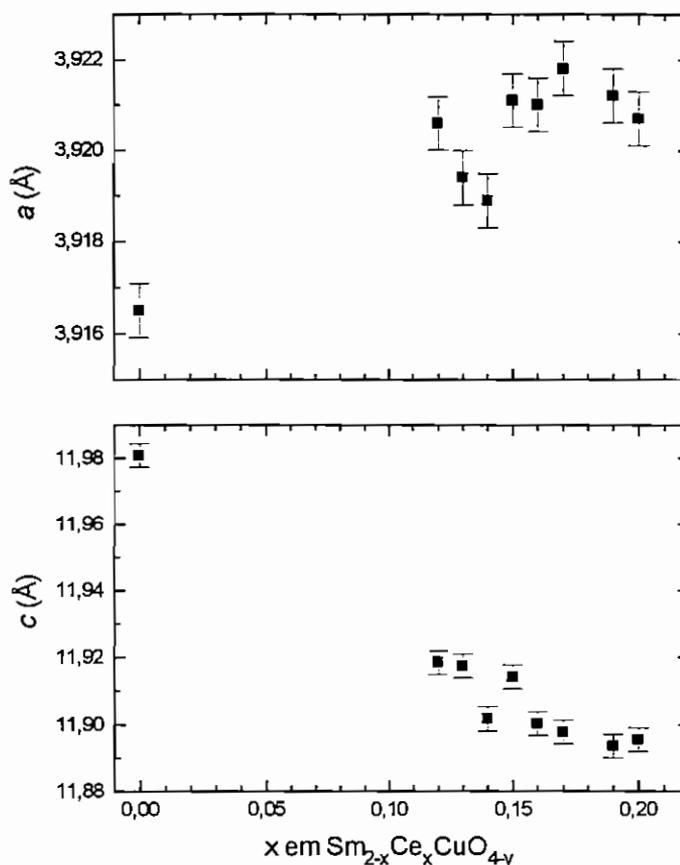


Figura 4.4.3 – Parâmetros de rede a e c em função de x em $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,20$).

experimentalmente indica um valor ligeiramente diferente, variando entre +3,5 e +4,0 [2, 10]. Adicionalmente, ainda há controvérsia sobre o valor efetivo da valência de Ce, uma vez que a determinação precisa não é fácil. Mesmo sendo considerada a valência mista de 50 %(Ce^{+3}) – 50 %(Ce^{+4}), o raio iônico médio resulta em 1,056 Å, que é ainda menor que o raio iônico dos lantanídeos: Pr, Nd, Sm e Eu ($r < 1,066$ Å). Isto significa que, com a substituição do Ln por Ce nos compostos $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$, esperaria-se um decréscimo na distância entre as ligações atômicas pertencentes a estrutura T' . No entanto, verifica-se uma expansão na distância das ligações interatômicas paralelas aos planos de CuO_2 e uma contração na direção perpendicular ao plano, ou seja, paralela ao eixo cristalográfico c . Isto parece ser uma forte indicação de que o Ce^{+4} interage

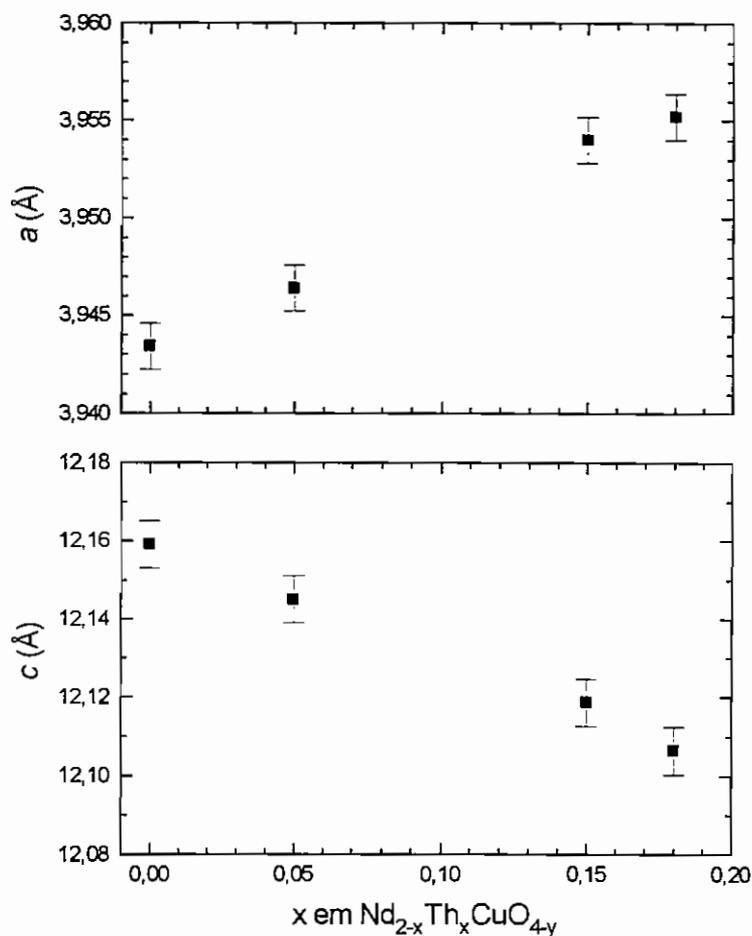


Figura 4.4.4 – Parâmetros de rede a e c em função de x em $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

com o plano de CuO_2 , alterando de forma não esperada a distância das ligações Cu-O presentes no plano.

Os parâmetros de rede dos compostos em que Ln é substituído por Th^{+4} , como na série de $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) (Figura 4.4.4) também apresentaram um comportamento análogo ao descrito anteriormente, ou seja, um aumento sistemático do parâmetro de rede a e um decréscimo sistemático do parâmetro de rede c com a substituição de Ln por Ce. Este comportamento é similar ao observado nos compostos $\text{Sm}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Tabela 3.1.1) e $\text{Eu}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Tabela 3.1.2). A análise aqui é análoga a feita com os compostos substituídos por Ce. Entretanto, ao contrário de Ce, que pode ter

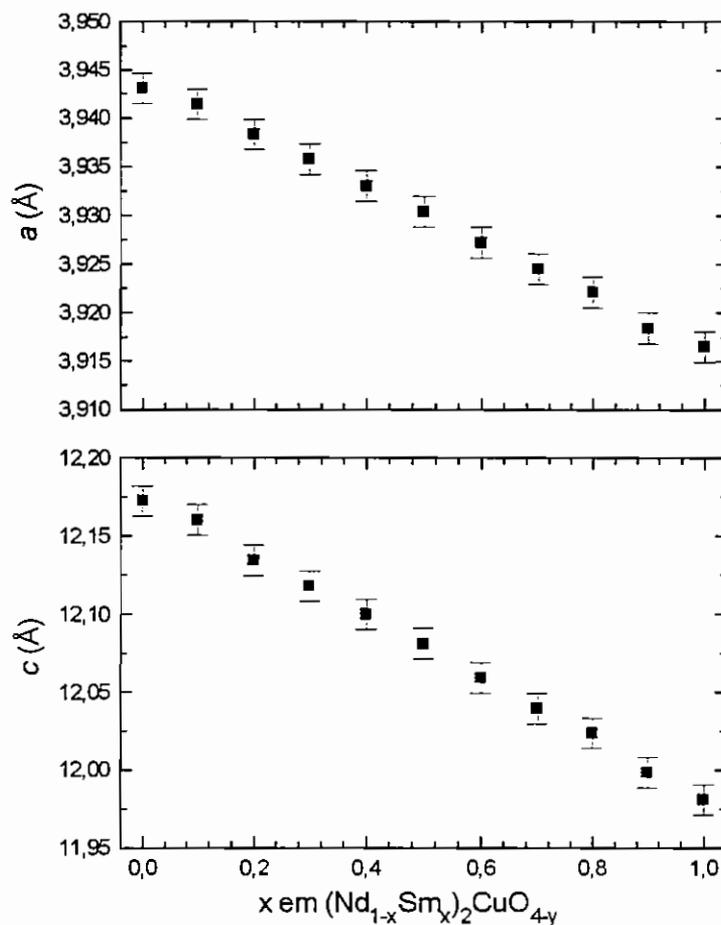


Figura 4.4.5 – Parâmetros de rede a e c em função de x em $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

tanto as valências +3 como +4, acredita-se que o Th tenha uma única valência +4 [11].

Por outro lado, na série de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$), onde não há Ce envolvido, e portanto, não há introdução de portadores nos planos de CuO_2 , tanto o parâmetro de rede a como o parâmetro de rede c decrescem com o aumento de x (veja acima a Figura 4.4.5). Nesta série, a substituição do Nd ($r = 1,109 \text{ \AA}$) [1] por Sm ($r = 1,079 \text{ \AA}$) [1] é feita com um elemento terra-rara de mesma valência, mas com raio iônico menor. Isto resulta na contração dos parâmetros de rede a e c com o aumento da concentração de Sm e o comportamento parece ser puramente estérico. Um comportamento similar a este foi observado também nos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$.

($0 \leq x \leq 1$) (Figura 4.2.3), onde a concentração de Ce foi mantida constante em $x = 0,15$, ou seja, o número de portadores injetados nos planos de CuO_2 foi mantido constante em toda a série estudada.

Sendo assim, até aqui foi observado que quando a substituição nos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}')_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) e $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$) é feita com elementos de terras-raras da mesma natureza ($\text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ou Eu), ou seja, de mesma valência, e com raios iônicos menores do que o elemento substituído (Ln), observa-se uma contração sistemática na estrutura cristalina nas direções cristalográficas a e c . Por outro lado, quando a substituição é feita nos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$) com os elementos tetravalentes $\text{M} = \text{Ce}^{4+}$ ou Th^{4+} , embora estes tenham raios iônico menores que o elemento substituído, o parâmetro de rede a , paralelo aos planos de CuO_2 , aumenta sistematicamente com o aumento da concentração do elemento substituinte.

Este comportamento pode ser melhor observado, de uma forma geral e para todos os compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}', \text{M})_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$), em um gráfico unificado que mostra os parâmetros de rede a e c em função do raio iônico médio do(s) lantanídeo(s) (Ln, Ln') e do dopante (M), participantes do composto. Estes resultados dos parâmetros de rede a e c dos diferentes compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}')_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) e $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$), em função do raio iônico médio do(s) lantanídeo(s) (Ln, Ln') e do dopante (M), são mostrados na Figura 4.4.6. Os compostos cujo o lantanídeo vem na sequência da tabela periódica, após Gd ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{etc}$), não estão mostrados aqui, uma vez que estes materiais são sintetizados somente sob alta pressão e não apresentam supercondutividade [11, 12]. Nesta Figura, os compostos não substituídos, ou seja, os compostos de estequiometria $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$,

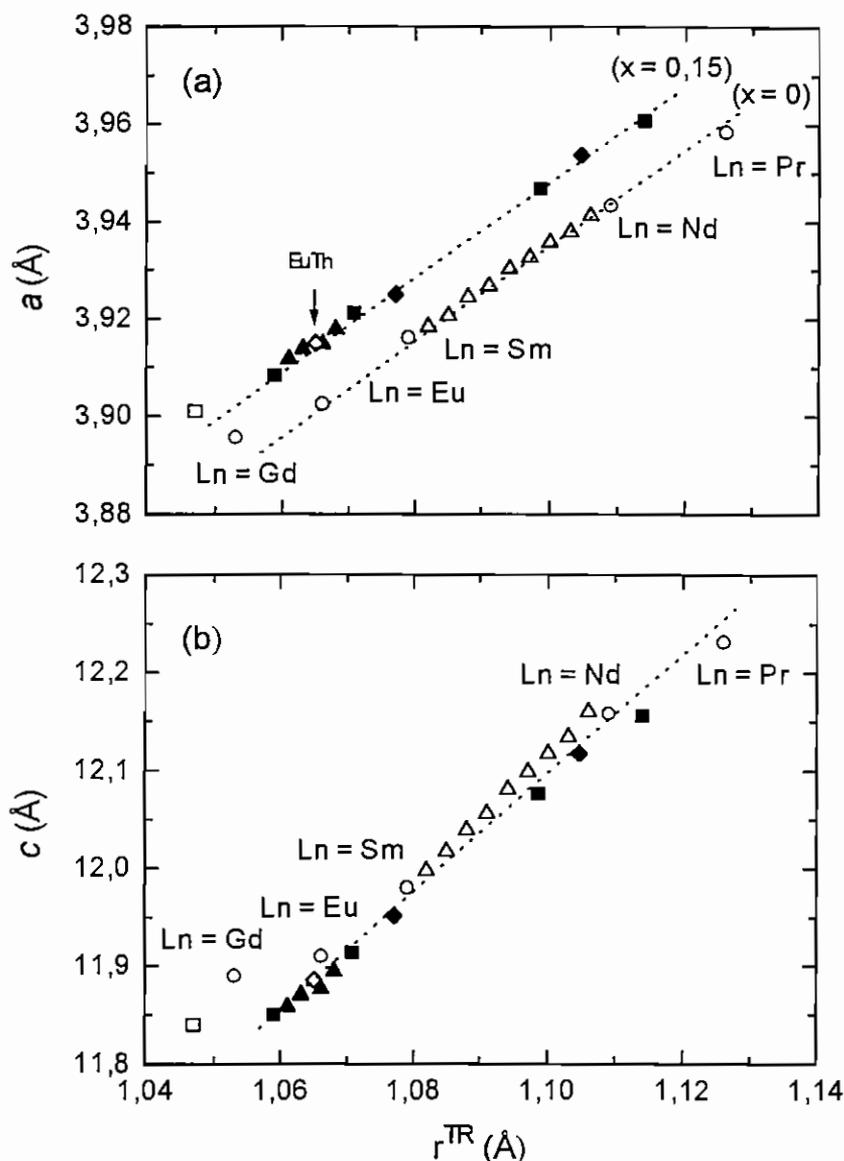


Figura 4.4.6 – Parâmetros de rede a e c em função do raio iônico médio do lantanídeo (Ln), Ce e Th.

Sm, Eu) estão representados por círculos vazios. Os compostos onde os lantanídeos foram parcialmente substituídos por Ce, $\text{Ln}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) estão representados por símbolos quadrados. Os compostos substituídos por Th, $\text{Ln}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) estão representados por losangos. As soluções sólidas $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) estão representadas por triângulos (cheios e vazios, respectivamente). Os compostos que apresentam supercondutividade

estão representados por símbolos cheios e os não supercondutores por símbolos vazios.

Na Figura 4.4.6-a, as linhas tracejadas indicam a variação dos parâmetros de rede a em função do raio iônico médio dos compostos não dopados e dopados com Ce ou Th na proporção $x = 0,15$. Uma observação cuidadosa desta Figura revela pelo menos dois comportamentos distintos:

i) Os parâmetros de rede a dos compostos $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) e da série de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$, representados por símbolos vazios e que não apresentam supercondutividade, decrescem linearmente com o decréscimo do raio iônico médio do lantanídeo;

ii) Os parâmetros de rede a dos compostos que contém Ce ou Th, tais como os compostos $\text{Ln}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), $(\text{Sm}, \text{Eu})_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Ln}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$), que são supercondutores, também decrescem linearmente com o decréscimo do raio iônico médio do lantanídeo. Entretanto, seus valores de a são significativamente maiores do que os dos compostos dopados e de mesmo raio iônico médio r^{TR} . O composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Th}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$, representado por um losango vazio, é uma exceção e não apresenta supercondutividade. O comportamento de a em função do raio iônico médio pode ser descrito por uma reta até $\text{Ln} = \text{Eu}$, nas proximidades do composto onde a supercondutividade começa a desaparecer nesta família de compostos.

Os parâmetros de rede a dos compostos $\text{Gd}_2\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Gd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ apresentam-se deslocados em relação às duas retas discutidas aqui. Estes desvios observados no comportamento de a em função do raio iônico médio do $\text{Gd}_2\text{CuO}_{4-y}$ e do $\text{Gd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ sugerem que estes compostos não obedecem a mesma variação estrutural que os compostos $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Ln}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). De fato, sob o ponto de vista estrutural, o composto $\text{Gd}_2\text{CuO}_{4-y}$ apresenta uma pequena distorção em

relação à estrutura denominada T' e mesmo quando o Gd é parcialmente substituído por Ce, não apresenta supercondutividade [13, 14].

Os parâmetros de rede c em função do raio iônico médio do lantanídeo são apresentados na Figura 4.4.6-b. Neste caso, o comportamento dos compostos que apresentam supercondutividade ($x = 0,15$) e dos não-supercondutores ($x = 0$) são praticamente indistinguíveis. Os compostos Gd_2CuO_{4-y} e $Gd_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$, que encontram-se na extremidade das séries estudadas aqui, novamente não acompanham a variação linear das curvas c em função do raio iônico médio.

Os comportamentos observados para os parâmetros de rede a e c aqui representados são uma consequência da variação dos parâmetros de rede observados para as séries separadamente, como pode ser visto nas Figuras 4.1.6, 4.2.3 e 4.4.1 a 4.4.5.

4.3. Efeitos da substituição catiônica nos parâmetros de rede

Com a finalidade de aprofundar a discussão relativa a Figura 4.4.6-a, onde observa-se que para um mesmo raio iônico médio, o parâmetro de rede a dos compostos supercondutores é maior do que o dos compostos não supercondutores, foi calculada a variação do parâmetro de rede Δa , das soluções sólidas $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; 0 \leq x \leq 0,20$), $Ln_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Nd, Sm, Eu; 0 \leq x \leq 0,20$), $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) em relação aos parâmetros de rede a_0 dos compostos não substituídos. Desta forma:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (4.9)$$

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.4.7-a em função do raio iônico médio r^{TR} dos lantanídeos Ln, Ce e/ou Th.

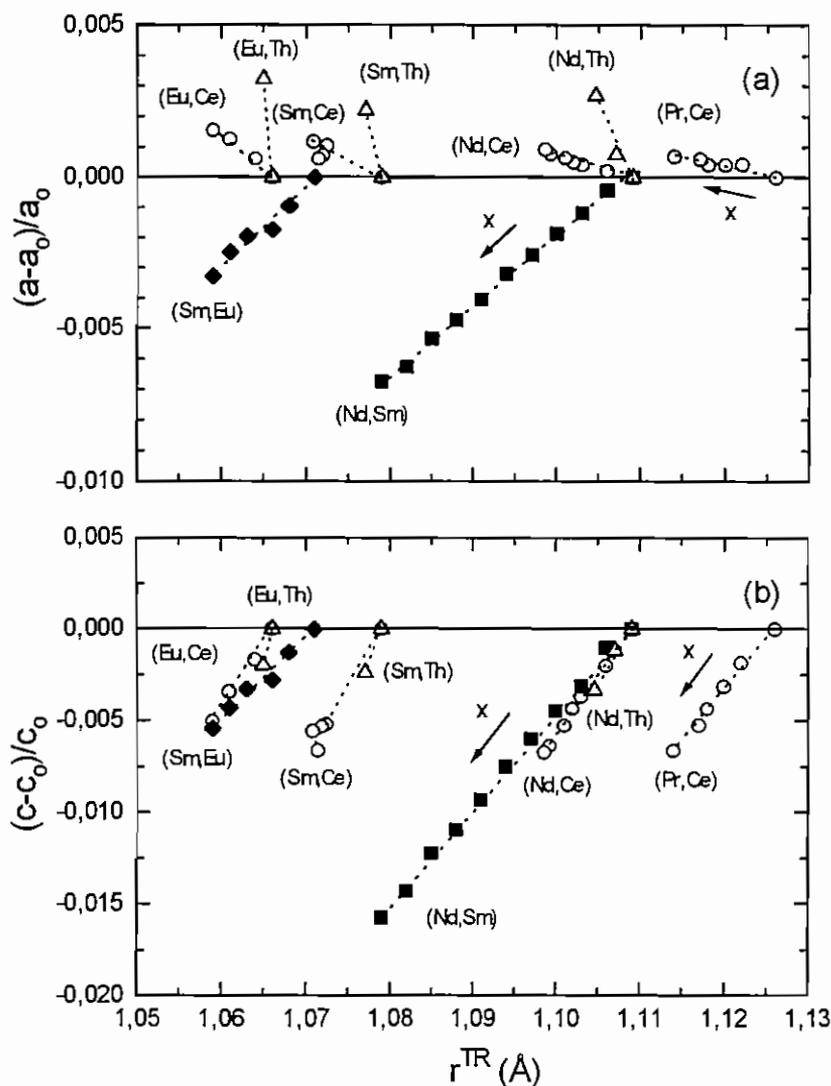


Figura 4.4.7 – Variação dos parâmetros de rede a e c dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$), $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) em função do raio iônico médio r^{TR} do lantanídeo (Ln), Ce e Th .

Nesta Figura, são observados dois comportamentos diferentes: i) nos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}')_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) e $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x)_{1,85}\text{M}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}, \text{Th}; 0 \leq x \leq 1$) em que a substituição gradual de Ln por outro Ln' (trivalente) de raio iônico menor, ou seja, onde a concentração de Ce ou Th é zero ou é mantida constante, o parâmetro de rede a decresce sistematicamente com o aumento de

x em relação ao parâmetro de rede do composto não substituído ($x = 0$). Este comportamento foi observado nas séries de amostras $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$); e ii) nos compostos $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; 0 \leq x \leq 0,20$), onde Ln é substituído por Ce ou Th de raio iônico menor e há a injeção de portadores na estrutura T' , o parâmetro de rede a aumenta monotonicamente com o aumento da substituição x . A variação é suficientemente grande para ser detectada experimentalmente. Este comportamento foi observado nas séries de amostras $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; 0 \leq x \leq 0,20$) e $Ln_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Nd, Sm, Eu; 0 \leq x \leq 0,18$).

O aumento do parâmetro de rede a observado nos compostos $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; 0 \leq x \leq 0,20$) quando substitui-se o elemento lantanídeo por um elemento tetravalente (Ce ou Th) de raio iônico menor, indica uma influência do íon substituinte nas distâncias das ligações de $Cu-O$ pertencentes aos planos de CuO_2 e sugere que os portadores de carga são introduzidos nestes planos.

Adicionalmente, a influência da substituição de Ln por Th parece ser muito mais acentuada do que a substituição de Ln por Ce . Esta diferença encontrada pode ser um reflexo da valência assumida pelo Ce e pelo Th . Normalmente o Th apresenta valência fixa $+4$ enquanto o Ce pode apresentar valência mista entre $+3$ e $+4$ [10]. A questão relativa a valência dos elementos envolvidos será tratada mais adiante. Uma observação cuidadosa da Figura 4.4.7-a mostra também que a taxa de variação do parâmetro de rede a nas séries de $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$) aumenta sistematicamente de Pr para Eu . Isto significa que a variação do parâmetro de rede a em função de Ce é maior na série $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ do que na série $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$.

Analogamente, a variação do parâmetro de rede c (Δc) dos compostos $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; 0 \leq x \leq 0,20$), $Ln_{2-x}Th_xCuO_{4-y}$

(Ln = Nd, Sm, Eu; $0 \leq x \leq 0,18$), $(\text{Ln}, \text{Ln}')_2\text{CuO}_{4-y}$ e $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ em relação aos parâmetros de rede c_0 dos compostos não substituídos ($x = 0$) pode ser expressa por:

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (4.10)$$

A variação $\Delta c/c_0$ em função do raio iônico médio r^{TR} para as séries de compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; $0 \leq x \leq 0,20$), $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) é mostrada na Figura 4.4.6-b. Ao contrário do que foi observado para o parâmetro de rede a , a variação do parâmetro de rede c sempre decresce com a substituição por um elemento de raio iônico menor e aparentemente independe da valência do substituinte. Assim, o parâmetro de rede c parece ser insensível a natureza do elemento substituinte e o comportamento observado pode ser assumido como puramente estérico.

Estes comportamentos diferentes observados na variação dos parâmetros de rede a e c sugerem fortemente que a substituição de (Ln) por Ce ou Th afeta significativamente as ligações entre Cu e O presentes nos planos de CuO_2 , mas não as ligações na direção perpendicular aos planos. Estes resultados permitem também adiantar a enorme influência da presença de portadores de carga injetados nos planos de CuO_2 , planos estes responsáveis pelo aparecimento de supercondutividade nestes materiais e conclui-se que o aparecimento de supercondutividade ocorre simultaneamente com uma expansão das ligações de Cu–O no plano de CuO_2 .

4.4. Mecanismo de transferência de carga

A relação entre a introdução de portadores, a variação das distâncias entre Cu e O nos planos de CuO_2 e o aparecimento da supercondutividade pode ser melhor compreendido dentro de um cenário onde domina um

mecanismo do tipo transferência de carga. Para isso, pode-se introduzir um cenário desenvolvido por Zaanen, Sawatzky e Allen (ZSA) [15, 16] para a compreensão das transições isolante-metal que ocorre em uma larga variedade de materiais óxidos. Dentro do cenário ZSA, os óxidos podem ser descritos em termos de dois tipos de “gaps” de energia: i) um “gap” do tipo Mott-Hubbard, dominado pela energia de correlação Coulombiana U entre as banda d dos metais de transição; e ii) um “gap” de transferência de carga Δ , que envolve a transferência de um elétron de valência do oxigênio para o metal. Há dois tipos de isolantes associados a estes “gaps” de energia: i) isolantes de Mott, onde o menor “gap” está associado com U ($U < \Delta$); e ii) isolantes do tipo transferência de carga, onde o menor “gap” está associado com Δ ($\Delta < U$). Assim, há duas transições do tipo isolante-metal: i) a que ocorre através do estreitamento do gap de Mott-Hubbard, como ocorre nos óxidos simples: Ti_2O_3 , V_2O_3 e VO_2 [17]; ou ii) a que ocorre através do estreitamento do gap de transferência de carga, como nos óxidos do tipo $LnNiO_3$ ($Ln =$ lantanídeo) [17].

Os compostos óxidos de base Cu tem sido classificados como sendo governados por um “gap” do tipo transferência de carga [18–20]. Nestes compostos, o “gap” de energia é determinado basicamente pela separação entre os níveis de energia dos orbitais de Cu e O [20]. Esta separação pode ser caracterizada por diversos parâmetros como a eletronegatividade, o potencial de Madelung, etc. Assim, tem sido experimentalmente constatado por exemplo, através de técnicas de espectroscopia, que o “gap” Δ depende das distâncias entre as ligações Cu–O [18]. Dentro deste contexto, a dependência do “gap” Δ com a distância das ligações Cu–O também foi investigada nos compostos Ln_2CuO_4 , ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$) cujos portadores de carga são elétrons [19]. De uma forma geral, o comportamento observado é que Δ decresce com o aumento da distância entre as ligações Cu–O.

Assim, a expansão das ligações Cu–O observada nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ com a introdução de portadores parece comportar-se da mesma forma. Antes de prosseguir com a análise das ligações de Cu–O com a introdução de portadores nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$, é necessário fazer mais uma consideração. Os orbitais de valência podem ter diferentes características dependendo da relação entre as suas extensões e a distância interatômica da seguinte forma [15]: i) se a extensão dos orbitais for muito maior do que a distância interatômica, os elétrons de valência perdem sua identidade, resultando em uma interação elétron-elétron fraca; e ii) se a extensão dos orbitais for muito menor do que a distância interatômica, os elétrons permanecem ligados ao átomo e os elétrons são altamente correlacionados. Num caso particular, os metais de transição $3d$, como o Cu, formam uma classe de materiais óxidos em que os dois tipos de estados podem coexistir, ocorrendo uma hibridização entre os orbitais $3d$ do metal e os orbitais de valência $2p$ do oxigênio.

A partir destas considerações voltamos a análise das distâncias entre as ligações Cu–O.

4.5. A coordenada z dos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}', \text{M})_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$) e as distâncias interatômicas

Com a finalidade de detectar a origem das diferentes variações nos parâmetros de rede a e c oriundas das substituições feitas nas séries descritas anteriormente, procedeu-se a uma análise cuidadosa das diversas distâncias entre as ligações pertencentes a estrutura T' . Para desenvolver esta questão, é necessário determinar as coordenadas de cada átomo. Conforme mencionado anteriormente, a estrutura T' dos compostos $(\text{Ln}, \text{Ln}')_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$) pertence ao grupo espacial $I4/mmm$ e as coordenadas fracionárias de Cu, O(1) e O(2) na célula unitária são fixas

em $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$ e $(1/2, 0, 1/4)$ (veja Figura 2.2.2 e Tabela 3.1.4). O único elemento que possui um grau de liberdade é o lantanídeo, que ocupa a coordenada $(0, 0, z)$.

Para a análise dos valores de z dos compostos, já mostrados nas Tabelas 4.1.2, 4.2.1, 4.3.3 e 4.4.1 a 4.4.5, foram escolhidas duas séries representativas de amostras contendo Ce, $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}; 0 \leq x \leq 0,20$) e duas séries de amostras que não apresentam variação de Ce, $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) que são mostradas na Figura 4.4.8 em função da concentração do elemento substituinte x . É conveniente lembrar neste ponto, que a coordenada z é uma média ocupada pelos lantanídeos (Ln), Ce e Th que participam do composto. Ainda, os valores obtidos aqui, quando possuem análogos na literatura, mostraram estar em excelente concordância com os mesmos [5–7, 21–23]. O parâmetro z depende fortemente da qualidade do refinamento feito pelo método de Rietveld com os diagramas de difração de raios X. Desta forma, um valor preciso de z depende não somente da preparação cuidadosa das amostras, mas também de fatores instrumentais relacionados com a perfeita calibração e alinhamento do difratômetro.

A variação de z observada nas séries é muito pequena e encontra-se dispersa em algumas séries, mas pode-se observar uma tendência na variação de suas magnitudes com o aumento de x em todas as séries estudadas. Nas Figuras 4.4.8-a e 4.4.8-b, em que são mostradas as séries de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, o Ln foi parcialmente substituído por Ce, ou seja, a substituição promove a introdução de portadores na estrutura T' . Nestas Figuras observa-se uma tendência de aumento de z com o aumento da concentração de Ce. Nas outras séries, $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, não mostradas aqui, o comportamento qualitativo observado foi o mesmo. Estes resultados parecem indicar que a substituição de Ln por Ce é responsável por

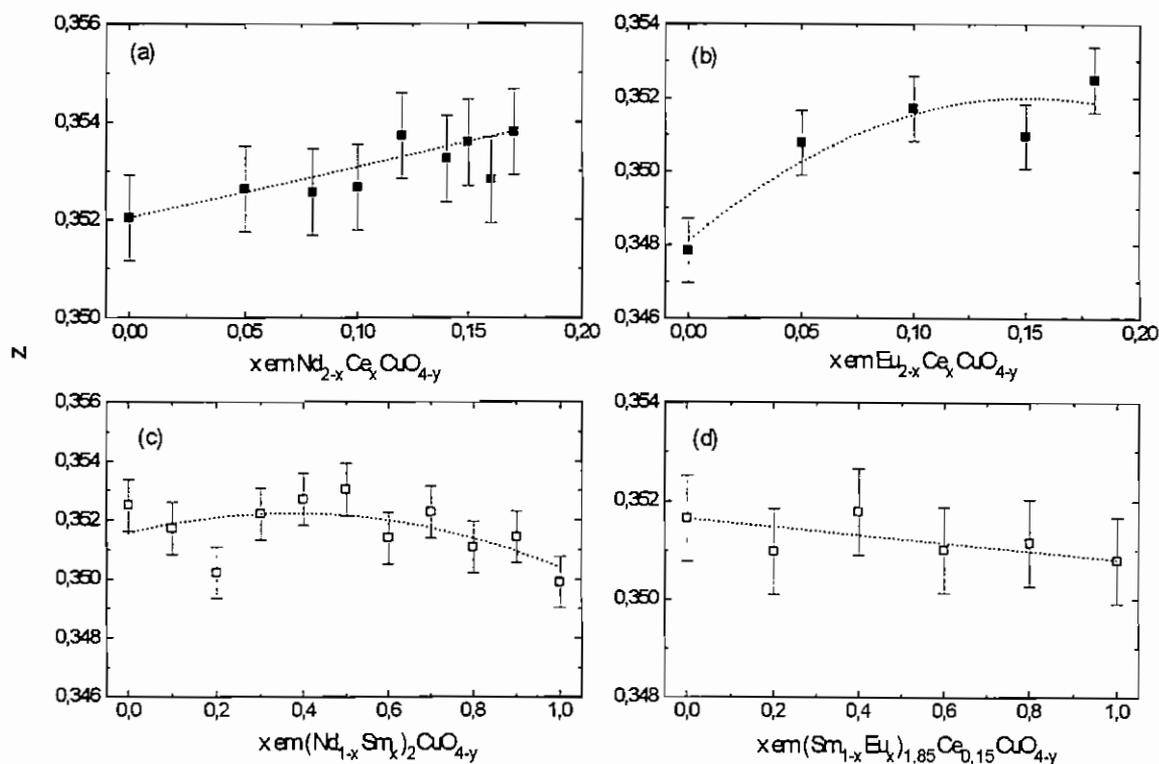


Figura 4.4.8 – Coordenada fracionária z em função de x nos compostos: (a) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$), (b) $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), (c) $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e (d) $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

uma pequena aproximação do lantanídeo em relação aos planos de CuO_2 . Por outro lado, nas séries de $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ (Figura 4.4.8-c) e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ (Figura 4.4.8-d), onde a concentração de Ce é constante, a coordenada z é praticamente constante ou talvez decresça suavemente com a substituição x . Neste caso, a substituição por um lantanídeo de mesma natureza (Ln') leva a um pequeno afastamento da coordenada média z dos lantanídeos dos planos de CuO_2 .

Isto significa que a introdução ou não de portadores de carga promove diferentes variações na posição do lantanídeo na estrutura T' . Resumindo os efeitos da substituição de Ln por Ce ou Th nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$, aparentemente há duas variações relevantes que ocorrem na estrutura T' junto

com o aparecimento de supercondutividade: i) a expansão do parâmetro de rede a , que reflete um distanciamento nas ligações Cu–O; e ii) uma aproximação entre o lantanídeo e o plano de CuO₂ com a introdução dos portadores de carga. Para melhor compreender estas duas variáveis, foram calculadas a distância Cu–O nos planos de CuO₂ e a distância entre o lantanídeo e o plano de CuO₂ das séries de compostos (Ln, Ln', M)₂CuO_{4-y} (Ln, Ln' = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th).

Utilizando considerações geométricas simples da estrutura T', chega-se às seguintes expressões para os cálculos das distâncias (veja Figura 2.2.2 e Tabela 3.1.4):

$$\text{Distância Cu – O:} \quad d_{Cu-O} = \frac{a}{2} ; e \quad (4.11)$$

$$\text{Distância Ln – plano de CuO}_2: \quad d_{Ln-CuO_2} = \left(\frac{1}{2} - z\right) \cdot c \quad . \quad (4.12)$$

Na Figura 4.4.9 são mostrados os valores das distâncias d_{Cu-O} em função do raio iônico médio dos lantanídeos, Ce e Th das séries de compostos Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y} (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; 0 ≤ x ≤ 0,20), (Nd_{1-x}Sm_x)₂CuO_{4-y} (0 ≤ x ≤ 1) e (Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y} (0 ≤ x ≤ 1). Como a distância entre Cu e O é igual a metade do parâmetro de rede a , o comportamento é similar ao que foi mostrado na Figura 4.4.6. Na Figura 4.4.9, observa-se com mais detalhes o comportamento das distâncias entre Cu e O nos planos de CuO₂ com a variação da concentração do substituinte x. Nos compostos em que a substituição de Ln é feita por um outro Ln' de mesma valência e raio iônico menor, como nos casos das séries de amostras de (Nd_{1-x}Sm_x)₂CuO_{4-y} (0 ≤ x ≤ 1) e (Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y} (0 ≤ x ≤ 1) (símbolos cheios), a distância Cu–O decresce com a substituição. Neste caso,

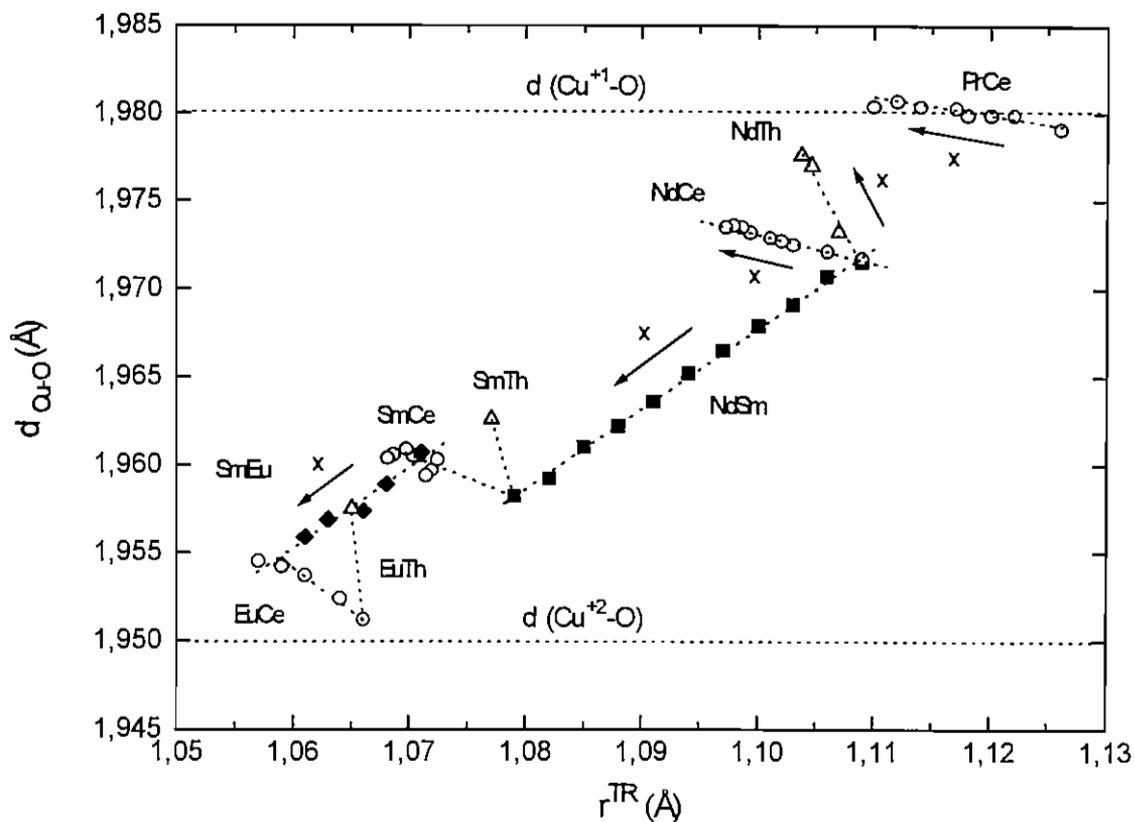


Figura 4.4.9 – Distância Cu–O(1) dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$), $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) em função do raio iônico médio r^{TR} do lantanídeo (Ln), Ce e Th.

o efeito da substituição de Ln' na distância das ligações Cu–O é puramente estérico. Por outro lado, se a substituição de Ln é feita com Ce ou Th, (símbolos vazios) a distância Cu–O aumenta, embora Ce e Th tenham raios iônicos menores do que o do lantanídeo. Esta expansão nas ligações Cu–O é observada em todas as amostras das séries $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$). Nos compostos em que a substituição de Ln é feita com Th, o aumento nas ligações Cu–O é ainda mais acentuado. Como já foi mencionado anteriormente, este comportamento pode ser uma consequência no valor da valência de Th que, é assumida ser +4, e a do Ce que pode ter uma valência mista, entre +3 e +4 [2, 10].

Nesta mesma Figura foram indicadas também as distâncias ideais entre Cu e O, numa situação hipotética em que todos os átomos de Cu das ligações Cu–O tenham valência +2 ($d_{\text{Cu}^{+2}-\text{O}} = 1,950 \text{ \AA}$) e na situação ideal em que todos os átomos de Cu das ligações tenham valência +1 ($d_{\text{Cu}^{+1}-\text{O}} = 1,980 \text{ \AA}$). Evidentemente, estas distâncias foram calculadas apenas para uma comparação e não refletem necessariamente uma situação real. Da comparação das distâncias Cu–O encontradas para as séries de amostras analisadas, pode-se notar que todas as séries estão na faixa delimitada por estas duas distâncias. Isto é uma forte evidência de que a valência de Cu nos planos de CuO_2 deve ser uma valência mista entre +1 e +2. De fato, como será discutido na próxima Seção, a valência de Cu tende a variar de +2 para +1 com a introdução de um elétron através da substituição de Ln^{+3} por M^{+4} .

A partir da inspeção da Figura 4.4.9 constata-se também que a distância Cu–O na série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ é muito próxima da distância ideal $d_{\text{Cu}^{+2}-\text{O}}$. Isto indica que nestes compostos as ligações Cu–O devem estar suficientemente comprimidas de forma que uma mudança de valência de Cu^{+2} para Cu^{+1} deve ser mais difícil de ocorrer do que na série de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, onde as ligações Cu–O(1) já estão suficientemente tensionadas. Esta hipótese é experimentalmente comprovada através da determinação do limite de solubilidade de Ce nestes compostos. Nas séries de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, o limite de solubilidade é próximo de $x = 0,23$ [24] enquanto, na série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ é menor que $x = 0,18$. De fato, como já foi discutido anteriormente, os compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ pertencem à última série da família $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ e Eu ; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$) em que observa-se o aparecimento da supercondutividade. Além disso, os compostos da série de $\text{Gd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ apresentam transição estrutural provocada por uma distorção nos planos de Cu–O. Assim, a linha tracejada em $d_{\text{Cu}^{+2}-\text{O}}$ parece indicar a fronteira em que a estabilidade da estrutura T' é preservada.

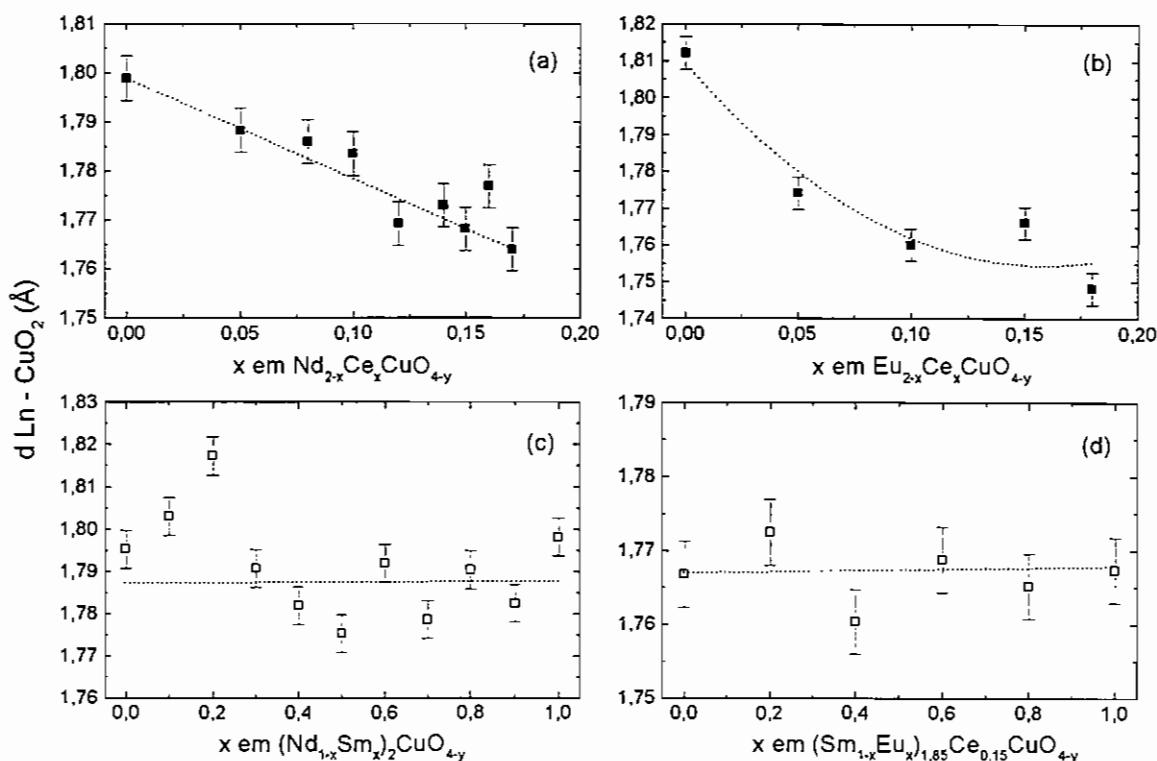


Figura 4.4.10 – Distância entre o lantanídeo e o plano de CuO_2 nos compostos: (a) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$), (b) $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), (c) $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e (d) $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Uma outra variação estrutural que ocorre com a introdução de portadores de carga, e simultaneamente ao aparecimento da supercondutividade, é a distância entre o lantanídeo e os planos de CuO_2 (d_{Ln-CuO_2}). Os valores das distâncias d_{Ln-CuO_2} foram calculados para os compostos das séries contendo Ce, $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$ e Eu) e em duas séries onde a concentração de Ce não varia com a substituição de Ln por Ln', $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_{4-y}$ e $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$. Na Figura 4.4.10 são mostradas as distâncias entre o lantanídeo e os planos de CuO_2 das séries de (a) $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, (b) $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, (c) $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_{4-y}$ e (d) $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$. Observa-se da Figura que nas amostras das séries de $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ e $Eu_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ em que a concentração de Ce

varia, d_{Ln-CuO_2} decresce com a substituição, ou seja, o lantanídeo aproxima-se dos planos de CuO_2 com o aumento da substituição. Um comportamento similar foi observado nas séries de $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ e $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, não mostradas aqui. Por outro lado, nas séries de $(Nd_{1-x}Sm_x)_2CuO_{4-y}$ e $(Sm_{1-x}Eu_x)_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$, em que a concentração de Ce é constante, d_{Ln-CuO_2} não apresenta variação significativa. Estes resultados indicam que a introdução de portadores de carga na estrutura T' aproxima o lantanídeo dos planos de CuO_2 .

Assim, resumindo os dois resultados mostrados nas Figuras 4.4.9 e 4.4.10 conclui-se que a introdução de Ce ou Th promove uma aproximação da coordenada média do lantanídeo ao plano de CuO_2 simultaneamente a uma expansão nas ligações Cu-O. Estes dois comportamentos evidenciam a introdução de portadores de carga diretamente aos planos de CuO_2 . A expansão observada na distância entre as ligações Cu-O pode ser interpretada também como mudança da valência de Cu de Cu^{+2} ($r = 0,57 \text{ \AA}$) [1] para Cu^{+1} ($r = 0,60 \text{ \AA}$) [1]. Os resultados de espectroscopia mostram a presença de íons Cu^{+1} nos compostos em que os lantanídeos são substituídos por Ce ou Th [3, 25, 26] e estes aumentam monotonicamente com a introdução de Ce [3, 27]. Não há estimativas precisas, mas alguns resultados indicam a valência do Ce na estrutura como sendo +4 [27, 28] e outros, como uma valência mista entre +3 e +4 [2, 25, 29]. Levando-se em consideração que, para cada átomo de Ce^{+4} há a introdução de 1 elétron no plano de CuO_2 , o número de elétrons introduzidos depende do número de Ce^{+4} presentes. Independentemente do número de elétrons introduzidos, a constatação de que Cu^{+2} é convertido em Cu^{+1} indica que o material passa a ter um caráter mais metálico. Um tratamento térmico adicional de redução promove o aumento do número de portadores de carga, através da remoção de defeitos e favorece o aparecimento da supercondutividade [26, 30]. Ainda, a introdução de portadores de carga

parece favorecer a ocorrência de hibridização entre as bandas $Cu3d$ e $O2p$, o que pode ser importante para o aparecimento da supercondutividade [26, 31, 32].

Medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram feitas por nós nas amostras de $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ e $Sm_{1,85}Th_{0,15}CuO_{4-y}$ para investigar-se a valência dos elementos envolvidos, especialmente Cu, Ce e Th. Uma análise qualitativa mostrou tanto a presença de Cu^{+2} como Cu^{+1} nas amostras analisadas. Os resultados mostraram também evidências de que em $Sm_{1,85}Ce_{0,15}CuO_{4-y}$ há uma mistura de valências Ce^{+4} e Ce^{+3} . Entretanto, não foi possível obter uma relação quantitativa entre a proporção de Ce^{+4} e Ce^{+3} devido à baixa intensidade apresentada por estes fotoelétrons. A valência do Th foi determinada como sendo majoritariamente +4.

4.6. Variação do parâmetro de rede c nos compostos $(Ln, Ln', M)_2CuO_{4-y}$ ($Ln, Ln' = Pr, Nd, Sm, Eu$; $M = Ce, Th$)

As variações observadas na Figura 4.4.7-b indicaram, na direção perpendicular aos planos de CuO_2 , que as variações nas ligações atômicas parecem não influenciar o aparecimento da supercondutividade. Para verificar essa questão, foi feita uma análise das distâncias que promovem a variação do parâmetro de rede c na estrutura T' . A partir do esquema da estrutura T' mostrada na Figura 2.2.2, verifica-se que o parâmetro de rede c depende: i) da distância entre o Ln e o plano de CuO_2 ; e ii) da projeção das ligações Ln–O(2) na direção cristalográfica c . Desta forma, a estrutura T' pode ser dividida em dois blocos: i) um bloco A, formado pelo plano de Cu–O e o lantanídeo; e ii) um bloco B, formado pelo lantanídeo e os átomos de oxigênio, O(2). Desta forma, o parâmetro de rede c da estrutura T' pode ser escrito como:

$$c = 4 \cdot (d_{Ln-CuO_2} + proj_c Ln-O(2)). \quad (4.13)$$

onde a projeção da ligação Ln-O(2) na direção do eixo cristalográfico c é dada por:

$$\text{proj}_c \text{Ln-O}(2) = \left(z - \frac{1}{4}\right) \cdot c \quad (4.14)$$

Em relação ao bloco A, já foram observados anteriormente a partir da análise da Figura 4.4.10, dois comportamentos distintos na distância entre o lantanídeo e os planos de CuO_2 ($d_{\text{Ln-CuO}_2}$): i) a substituição de Ln por Ce ou Th na estrutura T' promove um decréscimo em $d_{\text{Ln-CuO}_2}$ com o aumento de x ; e ii) a substituição de Ln por um outro lantanídeo trivalente (Ln') não promove uma variação significativa em $d_{\text{Ln-CuO}_2}$ com a substituição x .

No bloco B, o parâmetro a ser considerado na variação do parâmetro de rede c é a projeção das ligações Ln-O(2) ($\text{proj Ln-O}(2)$) na direção do eixo cristalográfico c . As projeções das distâncias $d_{\text{Ln-O}(2)}$ na direção do eixo cristalográfico c foram calculadas a partir da equação (4.14) nos compostos das séries $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$). Na Figura 4.4.11-a são mostrados dois resultados obtidos nas séries em que variou-se a concentração de Ce, (a) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e (b) $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e a variação da projeção das ligações Ln-O(2) nas duas séries em que a concentração de Ce é constante, (c) $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e (d) $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

Nesta Figura, observam-se dois comportamentos distintos: i) nas séries de compostos contendo Ce, $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, os valores de $\text{proj Ln-O}(2)$ apresentam aumento com a substituição de Ln por Ce. Este comportamento pode ser explicado a partir do deslocamento ocorrido na coordenada z do lantanídeo com a substituição de Ce. Com a introdução de Ce, a coordenada média do lantanídeo sofreu uma aproximação em relação aos

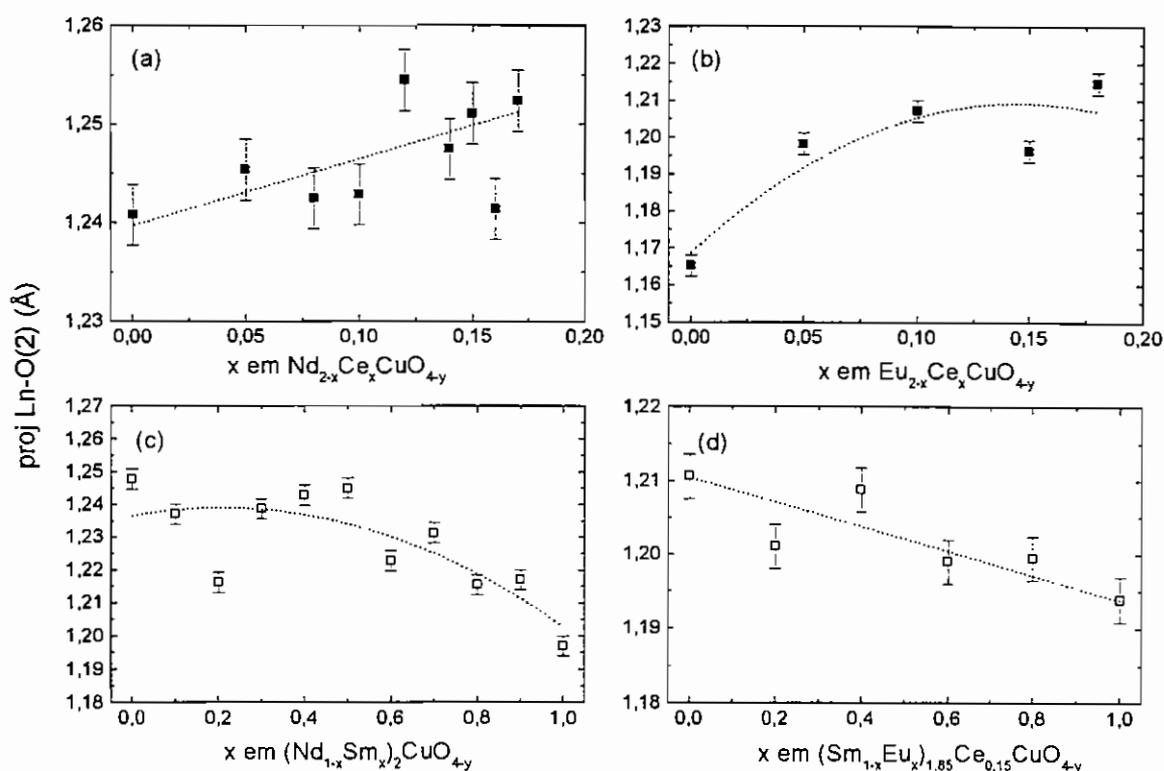


Figura 4.4.11 – Projeção da distância entre o lantanídeo e o oxigênio O(2) na direção do eixo cristalográfico c nos compostos: (a) $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,17$), (b) $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), (c) $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) e (d) $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$).

planos de CuO_2 . Isto pode ter ocasionado um tensionamento entre as ligações Ln–O(2) resultando em um aumento da projeção proj Ln–O(2); e ii) nos compostos onde a concentração de Ce foi mantida constante, foi observado um decréscimo nas ligações entre Ln–O(2) com a substituição x . Conseqüentemente, observou-se um decréscimo na sua projeção na direção do eixo cristalográfico c . Este decréscimo parece ser resultado do comportamento estérico esperado, ou seja, o decréscimo nas ligações Ln–O(2) com a substituição de Ln por um Ln' de raio iônico menor.

A combinação das duas variações observadas separadamente, nos blocos A e B e com o auxílio da equação (4.13), permite explicar o decréscimo

observado no parâmetros de rede c dos compostos $(Ln, Ln', M)_2CuO_{4-y}$ ($Ln, Ln' = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th$); i) nas séries de compostos contendo $Ce, Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu$) o decréscimo no parâmetro de rede c ocorre como consequência da aproximação do lantanídeo ao plano de CuO_2 ; e ii) nos compostos $(Ln_{1-x}Ln'_x)_{1,85}M_{0,15}CuO_{4-y}$ ($Ln, Ln' = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th$), em que o Ce é mantido constante, o decréscimo no parâmetro de rede c reflete a variação na projeção da ligação $Ln-O(2)$, ou seja, é causado pela diminuição do raio iônico quando substitui-se Ln por Ln' de raio iônico menor. Neste caso, a variação observada no parâmetro de rede c é um efeito puramente estérico.

Desta forma, apesar de o decréscimo no parâmetro de rede c ter origens diferentes, os resultados aqui descritos permitem afirmar que não há evidências de que os portadores de carga sejam introduzidos fora dos planos de CuO_2 pertencentes a estrutura T' .

Sendo assim, conclui-se que a introdução de portadores nesta família de óxidos ocorre através da substituição gradativa de elementos tetravalentes por Ln . Isso provoca um fechamento do “gap” de energia dos compostos Ln_2CuO_{4-y} , tornando-os mais metálicos e propiciando a ocorrência de supercondutividade em alguns dos compostos pertencentes a esta família de fórmula geral $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Eu; M = Ce, Th; 0 < x < 0,2$). Uma descrição detalhada desse processo envolve cálculos de estrutura eletrônica, estando portanto além dos objetivos do trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [2] P. H. Hor, Y. Y. Xue, Y. Y. Sun, Y. C. Tao, Z. J. Huang, W. Rabalais e C. W. Chu, *Physica C* **159**, 629 (1989).
- [3] G. Liang, Y. Guo, D. Badresingh, W. Xu, Y. Tang, M. Croft, J. Chen, A. Sahiner, Beom-hoan O e J. T. Markert, *Phys. Rev. B* **51**, 1258 (1995).
- [4] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, MA (1978).
- [5] I. Mangelschots, N. H. Andersen, B. Lebech, A. Wisniewski e C. S. Jacobsen, *Physica C* **203**, 369 (1992).
- [6] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **49**, 15322 (1994).
- [7] A. J. Schultz, J. D. Jorgensen, J. L. Peng e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **53**, 5157 (1996).
- [8] R. A. Young e D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.* **15**, 430 (1982).
- [9] F. Sanchez-Bajo e F. L. Cumbreira, *J. Appl. Cryst.* **30**, 427 (1997).
- [10] T. C. Huang, E. Moran, A. I. Nazzari, J. B. Torrance e P. W. Wang, *Physica C* **159**, 625 (1989).
- [11] H. Okada, M. Takano e Y. Takeda, *Physica C* **166**, 111 (1990).
- [12] P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chailout, D. Chateigner, J. Chenavas, Th. Fournier, J. L. Hodeau, M. Marezio, M. Perroux, G. Thomas e A. Varela, *Physica C* **193**, 178 (1992).
- [13] P. Vigoureux, M. Braden, A. Gukasov, W. Paulus, P. Bourges, A. Cousson, D. Petitgrand, J. P. Lauriat, M. Meven, S. N. Barilo, D. I. Zhigunov, P. Adelmann e G. Heger, *Physica C* **273**, 239 (1997).

- [14] M. Braden, W. Paulus, A. Cousson, P. Vigoureux, G. Heger, A. Goukassov, P. Bourges e D. Petitgrand, *Europhys. Lett.* **25**, 625 (1994).
- [15] J. Zaanen e G. A. Sawatzky, *J. Solid State Chem.* **88**, 8 (1990).
- [16] J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai e R. M. Metzger, *Physica C* **182**, 351 (1991).
- [17] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzal, E. J. Ansaldo e Ch. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [18] S. L. Cooper, G. A. Thomas, A. J. Millis, P. E. Sulewski, J. Orenstein, D. H. Rapkine, S-W. Cheong e P. L. Trevor, *Phys. Rev. B* **42**, 10785 (1990).
- [19] T. Arima, K. Kikuchi, M. Kasuya, S. Koshihara, Y. Tokura, T. Ido e S. Uchida, *Phys. Rev. B* **44**, 917 (1991).
- [20] Y. Ohta, T. Tohyama e S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1228 (1991).
- [21] T. Kamiyama, F. Izumi, H. Takahashi, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, H. Shaked, T. O. Mason e M. Seabaugh, *Physica C* **229**, 377 (1994).
- [22] P. Allenspach, S-W. Cheong, A. Dommann, P. Fischer, Z. Fisk, A. Furrer, H. R. Ott e B. Rupp, *Z. Phys. B* **77**, 185 (1989).
- [23] T. Kajitani, K. Hiraga, S. Hosoya, T. Fukuda, K. Oh-Ishi e Y. Syono, *Physica C* **178**, 397 (1991).
- [24] Y. T. Zhu e A. Manthiram, *Phys. Rev.* **B49**, 6293 (1994).
- [25] J. M. Tranquada, S. M. Heald, A. R. Moodenbaugh, G. Liang e M. Croft, *Nature* **337**, 720 (1989).
- [26] T. Suzuki, M. Nagoshi, Y. Fukuda, K. Oh-ishi, Y. Shono e M. Tachiki, *Phys. Rev. B* **42**, 4263 (1990).
- [27] A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, H. Takagi, S. Uchida, E. Takayama-Muromachi, *Phys. Rev. B* **42**, 325 (1990).

- [28] L. D. Finkelstein, N. N. Efremova, A. V. Postnikov, E. Z. Kurmaev, N. A. Babushkina e G. Balakrishnan, *Mater. Lett.* **16**, 265 (1993).
- [29] A. Krol, C. S. Lin, Z. H. Ming, C. J. Sher, Y. H. Kao, C. L. Lin, S.L.Qiu, J. Chen, J. M. Tranquada, M. Strongin, G. C. Smith, Y. K. Tao, R.L.Meng, P. H. Hor, C. W. Chu, G. Cao e J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **42**, 4763 (1990).
- [30] H. Oyanagi, Y. Yokoyama, H. Yamaguchi, Y. Kuwahara, T. Katayama e Y. Nishihara, *Phys. Rev. B* **42**, 10136 (1990).
- [31] G. Czjzek, G. Roth e P. Adelman, *Phys. Rev. B* **48**, 407 (1993).
- [32] E. Pellegrin, N. Nucker, J. Fink, S. L. Molodtsov, A. Gutiérrez, E.Navas, O. Strebel, Z. Hu, M. Domke, G. Kaindl, S. Uchida, Y.Nakamura, J. Markl, M. Klauda, G. Saemann-Ischenko, A. Krol, J.L.Peng, Z.Y.Li e R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **47**, 3354 (1993)

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

5.1. Investigação dos compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$)

A série de compostos $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), da mesma família dos compostos supercondutores $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 0,20$), foram preparados através do processo sol-gel. Os resultados combinados de difratometria de pó e análise térmica diferencial mostraram que este processo promove a formação dos compostos desejados a partir de uma mistura homogênea dos precursores. Nas amostras contendo Ce, foi observada a efetiva substituição de Eu por Ce na estrutura T' a baixas temperaturas ($T \approx 980 \text{ }^\circ\text{C}$), sem a necessidade de um tratamento térmico acima da temperatura eutética ($T_e \approx 1050 \text{ }^\circ\text{C}$). Foi observado ainda que nestes compostos o limite de solubilidade é menor que $x = 0,18$, portanto mais baixo do que nos compostos cujo o lantanídeo é Pr, Nd ou Sm. É possível que este baixo limite de solubilidade seja uma das dificuldades para observar-se propriedades supercondutoras nestes materiais. Os tratamentos térmicos prolongados foram essenciais para a obtenção de amostras cuja a distribuição dos cátions Eu, Ce e Cu é mais homogênea.

A estrutura dos compostos da série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) foi refinada pelo Método de Rietveld com os dados de difração de raios X. Foi obtida uma excelente concordância do espectro experimental em relação ao refinado. Isto é uma indicação segura de que o grupo espacial dos compostos da série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) é $I4/mmm$, mesmo dos compostos supercondutores $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; 0 \leq x \leq 0,20$). A análise dos parâmetros de rede revelou também que a substituição de Ce pelo Eu promove uma expansão sistemática no parâmetro de rede a e uma contração no

parâmetro de rede c , embora o Ce tenha raio iônico menor do que o Eu. Foi observado também, que a substituição de Ce pelo Eu é responsável pela aproximação do lantanídeo ao plano de CuO_2 , através da variação da coordenada z do lantanídeo.

Entretanto, nas amostras tratadas em diferentes atmosferas, ou seja, nas amostras cuja a concentração de oxigênio na estrutura T' varia, não foram observadas variações significativas nos parâmetros estruturais através do refinamento Rietveld. Uma técnica sensível a esta variação foi a análise térmica. Foi observada uma variação significativa na temperatura peritética das amostras tratadas em diferentes atmosferas.

As propriedades físicas também variam sensivelmente com a concentração de oxigênio na estrutura, embora esta variação de concentração seja pequena ($y \approx 0,02$). Para analisar a influência da variação de Ce e oxigênio na estrutura do composto $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ foram feitas medidas de resistência elétrica, magnetização e magneto-resistência. As curvas de resistividade elétrica mostraram que a substituição de Eu pelo Ce no composto $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ torna o material mais metálico. Este comportamento foi relacionado com a introdução de portadores no material, através da substituição de Eu, de valência +3 pelo Ce, de valência +4. As curvas de resistividade elétrica dos compostos $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratados termicamente em diferentes atmosferas mostrou uma variação bem maior do que nas amostras preparadas com diferentes concentrações de Ce. Nestas amostras, houve uma variação de diversas ordens de grandeza nas curvas de resistividade elétrica, sendo que a supercondutividade foi observada nas amostras reduzidas.

A alteração significativa nas propriedades de transporte de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), com a pequena variação na concentração de oxigênio na estrutura foi analisada através da adoção de um modelo simples, em que considera-se a condução num sistema granular no chamado regime

dielétrico. Neste modelo, considera-se a criação de pequenas ilhas metálicas a partir da introdução de portadores de carga numa matriz isolante. A condutividade elétrica é estabelecida por uma condução do tipo “hopping” entre as ilhas. Quando a amostra é esfriada a temperaturas abaixo da temperatura crítica supercondutora (T_{ci}), estas ilhas metálicas tornam-se supercondutoras. Estabelece-se nesse caso, uma competição entre os portadores normais e os pares de Cooper na condução entre as ilhas. A relação entre a densidade dos portadores normais e dos pares de Cooper presentes nas ilhas é estabelecida pelo modelo fenomenológico de dois fluidos. Numa condição em que as ilhas metálicas são suficientemente pequenas, com poucos portadores, a resistência elétrica pode aumentar bruscamente abaixo da temperatura crítica supercondutora. Este comportamento foi observado experimentalmente em $\text{Eu}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ tratado em O_2 e posteriormente reduzido em argônio. A previsão do modelo adotado foi confirmada pelas medidas de magneto-resistividade nesta amostra, onde a resistência elétrica decresce com a aplicação de um campo magnético (até 18 T) abaixo da temperatura crítica supercondutora.

5.2. Investigação dos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$)

Os compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) foram preparados pelo processo sol-gel com o objetivo de investigar o desaparecimento da supercondutividade com a substituição gradual de Sm por Eu. Os resultados de difração de raios X dos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) mostraram que os parâmetros de rede a e c variam sistematicamente com a substituição de Sm por Eu, indicando que esta série de compostos forma efetivamente uma solução sólida. Os parâmetros de rede a e c decrescem sistematicamente com a substituição de Sm por Eu, cujo raio iônico é menor do

que o do Sm. Este comportamento foi observado ser diferente do medido na série de $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$).

Os resultados de refinamento pelo método de Rietveld dos difratogramas dos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) mostraram excelente acordo com os diagramas experimentais. Isto indica que o grupo espacial $I4/mmm$ deve ser preservado em todas as amostras da série de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$). A análise dos parâmetros de rede revelou também que a substituição de Sm por Eu promove um decréscimo sistemático nos parâmetros de rede a e c . Esta variação revela um comportamento puramente estérico, resultante da substituição de Sm por Eu, de raio iônico menor. Foi observado também, que a substituição de Sm pelo Eu não promove uma variação significativa da coordenada z do lantanídeo.

As curvas de magnetização em função da temperatura das amostras de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a 900 e 950 °C mostraram o aparecimento da supercondutividade abaixo de uma temperatura crítica supercondutora (T_{ci}^{mag}). A temperatura crítica supercondutora nos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) decresce sistematicamente com a substituição de Sm por Eu. A magnitude do sinal diamagnético, identificada como fração volumétrica supercondutora, foi maior no composto $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ e decresce sistematicamente com a substituição de Sm por Eu. Os resultados das curvas de magnetização das amostras reduzidas a 900 e 950 °C mostraram que as propriedades supercondutoras são otimizadas nas amostras reduzidas a 950 °C e independe da natureza do lantanídeo. A pequena separação observada entre as curvas feitas nas condições ZFC e FC revelaram que o acoplamento entre os grãos supercondutores deve ser muito fraco.

Com o objetivo de melhorar o acoplamento entre os grãos supercondutores nessas amostras, foi feito um tratamento térmico adicional a 1100 °C seguido de uma redução a 950 °C. As curvas de magnetização mostraram que houve uma melhoria nas propriedades supercondutoras, onde a fração volumétrica aumentou sensivelmente (da ordem de até seis vezes).

As medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram feitas nas amostras da série de $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1$) reduzidas a $T = 950^\circ\text{C}$. As curvas de resistividade elétrica em função da temperatura mostraram que para uma dada temperatura o valor de resistividade elétrica no estado normal cresce sistematicamente com a substituição de Sm por Eu. Este comportamento mostra que as amostras ricas em Sm possuem um caráter mais metálico do que as amostras ricas em Eu. Os resultados mostraram também, que abaixo da temperatura de transição supercondutora (T_{ci}^{res}), após a queda inicial, o valor de resistividade elétrica volta a aumentar com o decréscimo da temperatura, não sendo observada uma transição para o estado de resistência zero. Este comportamento foi associado à pequena fração supercondutora presente nos materiais, abaixo do limite de percolação, que não permitiu o estabelecimento de acoplamento Josephson entre os grãos supercondutores. O tratamento térmico feito a 1100 °C, portanto com a presença de uma fase líquida, permitiu o acoplamento Josephson entre os grãos supercondutores e o aparecimento de resistência zero em baixas temperaturas. Através da aplicação de um modelo granular, o decréscimo da temperatura crítica supercondutora nessas amostras foi associado a um aumento da desordem local no sistema provocado pela substituição de Sm por Eu.

5.3. Investigação dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$; $0 \leq x \leq 0,18$)

Os compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) foram preparados pelo processo sol-gel. Observou-se uma dificuldade maior em substituir o Ln por Th quando comparado com Ce. Esse resultado indica que amostras cujo lantanídeo é substituído por Th necessitam de tratamentos térmicos adicionais para a completa substituição do Ln. Tal dificuldade na preparação dos materiais foi atribuída à natureza do óxido simples ThO_2 , formado durante a decomposição do precursor, e não à possível diferença no estado de valência do mesmo em relação ao Ce. Os resultados de difração de raios X, combinados com o refinamento do tipo Rietveld, demonstraram comportamento análogo ao observado em compostos onde o lantanídeo é substituído por Ce, ou seja, o parâmetro de rede a aumenta com o aumento de Th enquanto o parâmetro de rede c decresce.

Diversas amostras de $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$; $x = 0,15$ e $0,18$), tratadas termicamente em diferentes temperaturas e submetidas a diferentes processos de redução não demonstraram propriedades supercondutoras quando provadas via medidas de magnetização e resistividade elétrica. Esses resultados comprovaram que estes compostos pertencem a fronteira onde as propriedades supercondutoras são suprimidas nessa família de óxidos.

5.4. Análise estrutural dos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}, \text{Th}$; $0 \leq x \leq 0,20$)

Além dos compostos das séries $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$), $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) e $\text{Ln}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), os compostos com estequiometrias: $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$; $0 \leq x \leq 0,20$), $\text{Nd}_{2-x}\text{Th}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) foram preparados por processo sol-gel. Foram feitas medidas de

difração de raios X em todas as amostras das séries descritas acima e, em seguida, foram feitos refinamento de estrutura a partir de seus difratogramas pelo método de Rietveld. Inicialmente, determinou-se os parâmetros de rede a e c dos compostos analisados. Através dos resultados obtidos, constatou-se que nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}$ ou $\text{Th}; (0 \leq x \leq 0,20)$), em que o lantanídeo é parcialmente substituído por um elemento tetravalente ($\text{M} = \text{Ce}$ ou Th), o parâmetro de rede a aumenta com a substituição de Ce ou Th enquanto o parâmetro de rede c decresce. Este comportamento indica que a introdução de portadores através da substituição do lantanídeo por um elemento tetravalente de raio iônico menor afeta as ligações de Cu-O pertencentes ao plano de CuO_2 , mas não as ligações na direção do eixo cristalográfico c . Nos compostos $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,0$), onde a concentração de Ce é mantida constante, tanto o parâmetro de rede a como c decrescem com a substituição de Ln por Ln' . Esta variação revela um comportamento puramente estérico, onde os parâmetros de rede a e c decrescem com a substituição de Ln por um elemento trivalente Ln' de raio iônico menor.

Para analisar a origem das variações nas distâncias atômicas, foi determinada a única coordenada livre da estrutura, a coordenada fracionária z do lantanídeo de todos os compostos. Verificou-se que nos compostos $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ce}$ ou $\text{Th}; 0 \leq x \leq 0,20$), onde o lantanídeo é parcialmente substituído por Ce ou Th , a coordenada z decresce em magnitude. Este resultado indica que, com a substituição de Ln por Ce ou Th , a coordenada média fracionária do lantanídeo aproxima-se dos planos de CuO_2 . Nos compostos das séries $(\text{Sm}_{1-x}\text{Eu}_x)_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,0$) e $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_2\text{CuO}_{4-y}$ ($0 \leq x \leq 1,0$), em que não há variação na concentração de Ce ou Th , a coordenada z permanece praticamente inalterada. Esta é mais uma constatação de que a introdução de portadores na estrutura T' , a partir da

substituição do lantanídeo por Ce ou Th, influencia as ligações de Cu-O pertencentes aos planos de CuO_2 .

A aproximação da coordenada fracionária z dos lantanídeos ao plano de CuO_2 é refletida também na distância entre o lantanídeo e o plano de CuO_2 ($d_{\text{Ln-CuO}_2}$). Nos compostos em que os portadores de carga são introduzidos, $d_{\text{Ln-CuO}_2}$ decresce, ou seja, o lantanídeo aproxima-se do plano de CuO_2 . Por outro lado, nos compostos em que a concentração de Ce é mantida constante, $d_{\text{Ln-CuO}_2}$ não apresenta variação significativa. Estes comportamentos são evidências de que os portadores de carga são introduzidos diretamente nos planos de CuO_2 .

Desta forma, a introdução de portadores de carga através da substituição parcial de Ln^{+3} por Ce^{+4} promove duas mudanças estruturais: a aproximação do lantanídeo ao plano de CuO_2 e a expansão da distância das ligações Cu-O pertencentes ao plano de CuO_2 . Estas mudanças foram interpretadas como uma evidência de que os elétrons introduzidos a partir da substituição de Ln^{+3} por Ce^{+4} são transferidos para os planos de CuO_2 , através da mudança da valência de cobre de Cu^{+2} para Cu^{+1} .

Assim, a partir da análise estrutural feita em mais de 50 amostras de compostos da família $(\text{Ln}, \text{Ln}', \text{M})_2\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$; $\text{M} = \text{Ce}$ ou Th), conclui-se que as variações estruturais encontradas são relevantes para a compreensão do mecanismo que governa o aparecimento de supercondutividade nestes materiais.

**PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS
DECORRENTES DESTA TESE:**

P. A. SUZUKI, R. F. JARDIM e S. GAMA, Formation kinetics of polycrystalline $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$, obtained from a sol-gel precursors, *J. Appl. Phys.* **76**, 6585 (1994).

P. A. SUZUKI e R. F. JARDIM, On the diffusion of Ce into $\text{Eu}_2\text{CuO}_{4-y}$ compounds, *Physica C* **289**, 265 (1997).