

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T1623

ESTUDO DO SUPERCONDUTOR $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$ TRATADO
SOB ATMOSFERA INERTE

JÚLIO FLEMMING NETO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física da Universidade
de São Paulo, como parte dos
requisitos para a obtenção do
Título de Mestre em Ciências.



Carlo Kool
Julio Fleming Neto
1623

Data de Depose
18/12/89

TRABALHO FINANCIADO PELA CAPES E FINEP
SÃO PAULO

1989

537.623

F599e

M

e.2

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Flemming Neto, Júlio

Estudo do supercondutor $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$ tratado sob
atmosfera inerte. São Paulo, 1989.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Pau-
lo. Instituto de Física. Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Armando Paduan Filho

Unitermos: 1. Supercondutores; 2. $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$

USP/IF/SBI - 56/89

ÍNDICE

resumo.....	1
abstract.....	3
agradecimentos.....	5
1. Histórico.....	8
2. Limites experimentais.....	15
2.1 pares de Cooper.....	15
2.2 tipos de pares.....	16
2.3 tamanho dos pares.....	17
2.4 natureza do acoplamento.....	20
2.5 natureza da excitação.....	24
3. Motivação teórica.....	26
4. Descrição do equipamento.....	36
4.1 susceptibilidade AC.....	36
4.2 criostato.....	39
4.3 forno.....	42
5. Resultados experimentais.....	44
5.1 tratamentos térmicos.....	45
5.2 gráficos de ρ e X_{AC}	48
5.3 difração de raios X.....	55
5.4 microscopia eletrônica de varredura.....	59
6. Discussão dos resultados e conclusões.....	62
referências.....	67

RESUMO

Estudamos a susceptibilidade magnética AC e a resistividade do supercondutor $\text{YBaSrCu}_9\text{O}_{7-x}$, que é isoestrutural ao $\text{LnBa}_2\text{Cu}_9\text{O}_{7-x}$ (Ln = Y, La e os demais lantanídeos trivalentes). Foi analisado a variação de T_c quando as amostras são submetidas a dois tratamentos térmicos distintos:

- somente em atmosfera de O_2 .
- em atmosfera inerte acima da temperatura da transição tetragonal-ortorrômbica (T/O) e em O_2 abaixo de T/O.

As amostras foram analisadas também por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Fizemos uma analogia com o $\text{LaBa}_2\text{Cu}_9\text{O}_{7-x}$, que não atinge resistividade zero acima de 80K quando tratado somente em O_2 mas tem $\rho=0$ a 93K quando submetido à atmosfera inerte acima da respectiva T/O e à atmosfera de O_2 abaixo de T/O. Esta elevação em T_c parece ocorrer porque os fatores de ocupação do oxigênio em $(1/2, 0, 0)$ e $(0, 1/2, 0)$ são praticamente 0 e 1, respectivamente, e temos um perfeito ordenamento das vacâncias. Além disso, não deve ocorrer a substituição do Ba pelo La na estrutura cristalina.

Os compostos $\text{YBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_9\text{O}_{7-x}$ formam uma solução sólida até, pelo menos, $y = 1$. Há uma depressão monotônica de T_c com y . Para $y = 1$, $T_c = 82\text{K}$ com uma largura de transição de 1,3K. Reproduzimos este resultado e tentamos elevar T_c com um tratamento em atmosfera inerte acima da respectiva T/O.

T_c manteve-se essencialmente o mesmo, sugerindo que o decréscimo de T_c nos compostos $YBa_{2-y}Sr_yCuO_{7-x}$ não está associado a um eventual desordenamento de vacâncias ou à troca do Sr pelo Y na estrutura, mas a outros possíveis motivos discutidos no trabalho.

ABSTRACT

We have studied the effect of the substitution of Sr for Y in the superconductor $YBa_{2-y}Sr_yCuO_{7-x}$ on the superconducting transition temperature T_c . The T_c values for the samples with different values of y and x are reported. The T_c values are compared with those of the parent compound YBa_2CuO_{7-x} and the effect of the substitution of Sr for Y on T_c is discussed. It is shown that the T_c values are not significantly affected by the substitution of Sr for Y, suggesting that the decrease of T_c in the $YBa_{2-y}Sr_yCuO_{7-x}$ compounds is not due to a structural disordering of the oxygen vacancies or to the substitution of Sr for Y in the structure.

The superconducting transition temperature T_c of the $YBa_{2-y}Sr_yCuO_{7-x}$ compounds is reported as a function of the Sr content y and the oxygen content x . The T_c values are compared with those of the parent compound YBa_2CuO_{7-x} and the effect of the substitution of Sr for Y on T_c is discussed.

We have studied the effect of the substitution of Sr for Y in the superconductor $YBa_{2-y}Sr_yCuO_{7-x}$ on the superconducting transition temperature T_c . The T_c values for the samples with different values of y and x are reported. The T_c values are compared with those of the parent compound YBa_2CuO_{7-x} and the effect of the substitution of Sr for Y on T_c is discussed. It is shown that the T_c values are not significantly affected by the substitution of Sr for Y, suggesting that the decrease of T_c in the $YBa_{2-y}Sr_yCuO_{7-x}$ compounds is not due to a structural disordering of the oxygen vacancies or to the substitution of Sr for Y in the structure.

The $YBa_{2-y}Sr_yCuO_{7-x}$ compounds form a solid solution up to $y = 2$ and $x = 0$. The T_c decreases monotonically with y for $x = 0$ and $x = 0.5$. The T_c values are compared with those of the parent compound YBa_2CuO_{7-x} and the effect of the substitution of Sr for Y on T_c is discussed. It is shown that the T_c values are not significantly affected by the substitution of Sr for Y, suggesting that the decrease of T_c in the $YBa_{2-y}Sr_yCuO_{7-x}$ compounds is not due to a structural disordering of the oxygen vacancies or to the substitution of Sr for Y in the structure.

ABSTRACT

We have studied the AC magnetic susceptibility and resistivity of the superconductor $\text{YBaSrCu}_2\text{O}_{7-x}$, which is isostructural to $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Ln = Y, La and other trivalent lanthanides). The T_c variation of the samples was analysed after the application of two different thermal treatments:

- only O_2 atmosphere.
- inert atmosphere above the tetragonal-orthorhombic transition temperature (T/O) and in O_2 below the T/O.

The samples were also analysed by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy.

We made an analogy with the $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, whose zero resistivity state is not attained above 80K when this compound is exposed only to O_2 , but has $\rho=0$ at 93K when it is submitted to an inert treatment above its own T/O and to O_2 below the T/O. This T_c increase seems to occur because the oxygen occupation factors in (1/2, 0, 0) and (0, 1/2, 0) sites are respectively 0 and 1 and we have a perfect vacancy arrangement. Besides, the La atoms do not substitute the Ba atoms in the crystal lattice.

The $\text{YBa}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ compounds form a solid solution up to $y=1$, at least. T_c decreases monotonically with y . For $y=1$, T_c is 82K, with a 1.3K transition width. This result was reproduced and we tried to increase T_c with an inert atmosphere treatment above the respective T/O.

T_c remained essentially the same, suggesting that the T_c reduction in the $YBa_{2-y}Sr_yCu_3O_{7-x}$ compounds is not associated with an eventual vacancy disorder or with an exchange of the Sr for Y in the structure, but to other possible causes, which are discussed in this work.

--- Agradecimentos ---

A maioria, para não dizer todos, dos trabalhos de dissertação são fruto do esforço de diversos indivíduos. Este não foge à regra.

Talvez pelo fato de ele ser experimental, fica ainda mais patente a necessidade do conjunto, da equipe. Neste sentido, é um prazer para mim agradecer aquelas pessoas que o tornaram possível:

- ao Prof. A. Paduan Filho, por sua orientação segura e paciente.
- aos Prof. C. Quadros e G. Frossati, pela ajuda no estágio inicial do trabalho.
- ao Prof. N. F. Oliveira Jr., por discussões, as vezes acaloradas, mas que sempre revelaram uma grande inteligência.
- à Sra. Noélia S. Sampaio, técnica no laboratório de Química, pela enorme prestatividade e simpatia ao longo de todo o trabalho.
- à Profa. I. L. Torriani, pela difração de raios X.
- a Dra. A. H. A. Bressiani, pela microscopia eletrônica.
- ao Dr. G. Schneider, por proveitosas conversas.
- a todo o grupo do Prof. F. P. Missell, em especial à

Valquíria, Rodolfo, Sérgio e Augusto Neiva.

- aos meus pais, por razões que transcendem as palavras.

- aos meus amigos da sala 109, pelo coleguismo e calor humano, que representa algo muito importante na realização de um trabalho.

- a todos aqueles que, de uma forma ou outra, demonstraram seu apoio.

Abreviaturas que aparecem mais comumente no trabalho:

YBCO - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

YBSCO - $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$

U.A. - unidades arbitrárias

U.P. - unidades da ponte (de mútua indutância)

1 - HISTÓRICO

Foi em Janeiro de 1986 que Bednorz constatou uma queda brusca na resistividade de um óxido de lantânio, bário e cobre quando este era resfriado a cerca de 20 K.

Ele havia trabalhado com óxidos metálicos já em 1972, mas nesta época estava mais interessado nas propriedades dielétricas e ferroelétricas do titanato de bário e de suas soluções sólidas. Em colaboração com G. Binnig verificou que o titanato de estrôncio dopado com nióbio era supercondutor a 1,1K. No entanto Binnig perdeu o interesse pelo assunto, para se dedicar ao microscópio de varredura por tunelamento, Nobel de 1986.

Em 1983 Bednorz juntou-se a Müller para explorar uma idéia teórica que dizia que um pólaron criado pelo efeito Jahn-Teller poderia resultar numa grande interação elétron-fônon nos compostos intermetálicos. Eles transferiram este modelo para óxidos com caráter metálico, que apresentassem ions de metais de transição com distorção Jahn-Teller.

Müller já trabalhava com oxidos, especialmente as perovskitas, há 25 anos.

Uma das questões centrais que serviram para nortear o trabalho dos dois cientistas provém do modelo BCS. Dentro desta teoria, no chamado acoplamento fraco, temos que $T_c \propto w_d \exp(-1/N(E_f)V)$, onde w_d é a frequência mais alta de vibração da rede, a frequência de Debye, $N(E_f)$ é a densidade de estados por unidade de energia ao nível de Fermi no estado normal e V é a intensidade do acoplamento elétron-fônon. Baseado nesta equação, porque trabalhar com os oxidos?

Até aquela data, a temperatura crítica máxima obtida com óxidos era da ordem de 13K, para um óxido de titânio e lítio (Li-Ti-O) e para um composto de valência mista, o $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$. Mas sabia-se que a densidade de estados nestes materiais era uma ou duas ordens de grandeza inferior ao dos metais. Por exemplo, para o $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_2$ é de 2 a 4×10^{21} elétrons por centímetro cúbico. Para se atingir 13K com uma densidade de estados tão baixa, era necessário que o acoplamento elétron-fônon fosse forte. Logo, poderia-se buscar outros óxidos que tivessem este forte acoplamento e tentar aumentar T_c .

Além disso, um outro elemento para guiar as primeiras investigações foi o diagrama de fase teórico proposto por B. Chakraverthy em 1979⁽¹⁾. Pensava-se que a transição de fase supercondutora ocorresse sempre num corpo inicialmente metálico. O feito de Chakraverthy foi o de complementar o diagrama de fase, mostrando o que acontece conforme se aumenta o acoplamento elétron-fônon. A idéia é que um acoplamento suficientemente forte termina por distorcer a rede cristalina até a formação de bipólarons localizados, o que torna o sistema isolante. Estes bipólarons podem ser pensados como pares de Cooper localizados (um par de elétrons com spins opostos e em posições vizinhas). Eles são estáveis enquanto a atração mútua induzida pela deformação for maior que a repulsão mútua coulombiana. Estes bipólarons estão para os pares supercondutores BCS como um elétron localizado está para um elétron móvel. Quando o par bipolarônico é formado temos uma deformação estática e real ao invés do processo virtual que gera o emparelhamento BCS.

O resultado é que o diagrama passa a ter 3 fases: condutor metálico, supercondutor e isolante bipolarônico.

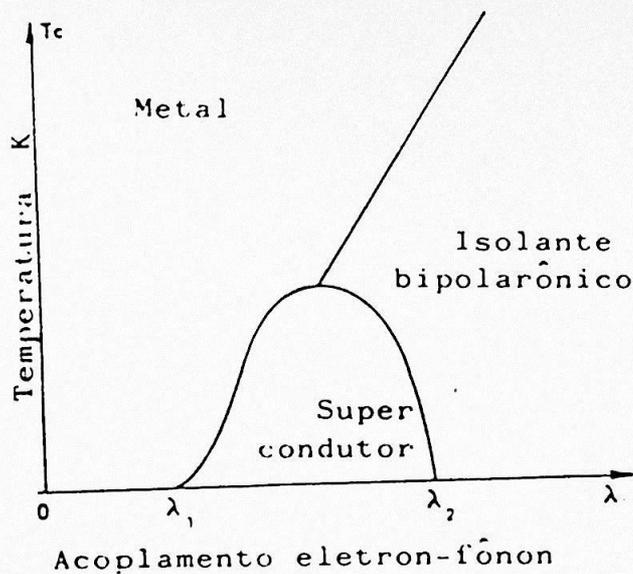


Fig.1.1 - Diagrama de fase teórico de Chakraverthy⁽¹⁾.

A fase supercondutora é limitada à esquerda pela transição BCS, onde o comprimento de correlação dos pares é grande (geralmente da ordem de centenas a milhares de angströms). À direita temos a denominada transição de Schafroth-Blatt onde, inversamente, as correlações são de curta distância e se passa de um isolante para um supercondutor. A busca experimental por esta última transição foi grande.

Bednorz e Müller, trabalhando essencialmente sózinhos em Rüsclikon, na Suíça, decidiram-se por procurar fortes acoplamentos elétron-fônon em óxidos de valência mista que apresentassem formação de polárions devido ao efeito Jahn-Teller.

O teorema Jahn-Teller afirma que um sistema que tenha um estado fundamental degenerado irá, espontaneamente, se deformar para diminuir sua simetria, a não ser que sua degenerescência seja uma degenerescência de spin.

Vejamos como ele opera num átomo de cobre colocado numa vizinhança octaédrica de 6 átomos de oxigênio.

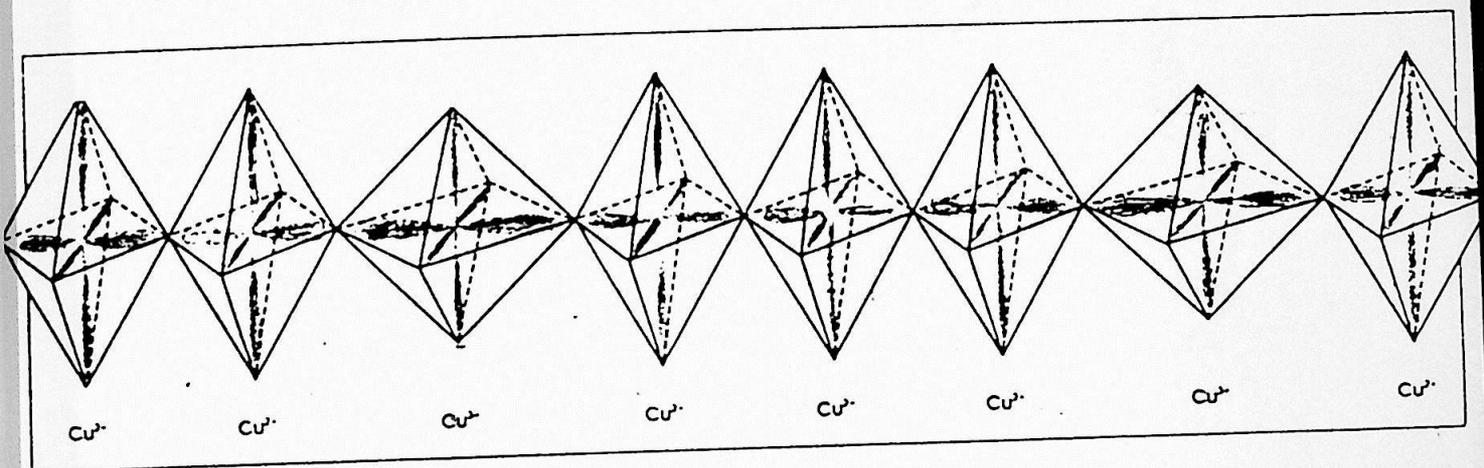


Fig.1.2 - Cadeia linear de Cu^{+2} e Cu^{+3} coordenados por oxigênios.

O octaedro que contém o Cu^{+2} apresenta distorção Jahn-Teller⁽¹¹⁾.

O cobre apresenta os níveis de valência $3d^{10}4s^1$. O nível de energia d, com seus 5 sub-níveis (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_z^2) para os íons Cu^+ , Cu^{+2} , Cu^{+3} são mostrados abaixo:

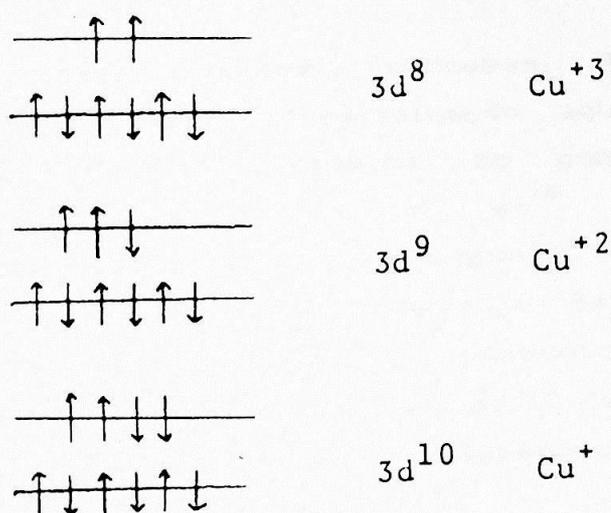


Fig.1.3 - Efeito Jahn-Teller nos ions de Cu.

No Cu^{+2} ocorre uma degenerescência (que não é devida ao spin) e haverá uma distorção Jahn-Teller, que modificará os orbitais atômicos do cobre, modificando o octaedro.

Em 1983, Thomas *et al.*⁽²⁾ estudaram uma cadeia linear de tais octaedros onde se imagina uma transferência de elétrons ao longo da cadeia pela troca do estado de oxidação do cobre, acompanhada pela respectiva deformação local da rede. A idéia de Thomas *et al.*⁽²⁾

tinha sido aplicada a compostos intermetálicos, como o Nb_3Sn . A transferência da idéia para óxidos metálicos é devido a Müller.

No verão de 1983 começaram as investigações com compostos de níquel. Dois anos mais tarde, como os resultados nesta área eram infrutíferos, mudou-se para o cobre. Foi então que eles tomaram conhecimento do artigo de Michel *et al.*⁽³⁾, que descrevia um composto de cobre com valência mista. A fórmula era $BaLa_4Cu_5O_{13}$, que pode ser escrita de uma forma mais geral como $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(2-y)}$. Como o bário é divalente e o lantânio trivalente, mudando-se x , controla-se o estado de valência nominal Cu^{+2}/Cu^{+3} .

Ao contrário dos químicos franceses, Bednorz e Müller sintetizaram o composto por coprecipitação aquosa. O uso deste método leva a um sistema trifásico, ao contrário do método convencional utilizado por Michel *et al.*⁽³⁾ que leva a um monofásico. A primeira fase é o CuO , a segunda tem a composição de saída e é metálica, e a terceira tem composição $Ba_xLa_{2-x}CuO_{4-y}$.

As medidas de resistividade no composto polifásico foram feitas em janeiro de 86 e publicadas em abril de 86 no *Zeitschrift für Physik* sob o título "Possível Supercondutividade a Alta Temperatura no Sistema Ba-La-Cu-O"⁽⁴⁾. A terceira fase tem estrutura do tipo K_2NiF_4 e é a fase supercondutora, como foi confirmado por medidas de susceptibilidade magnética publicadas em outubro de 86⁽⁵⁾.

É curioso observar que Michel e Raveau⁽⁶⁾ já haviam sintetizado este composto SC muito antes, em 1984. Eles estudaram as propriedades elétricas num criostato a nitrogênio líquido, não descendo abaixo de 77K. Não puderam, portanto, observar a queda brusca da resistividade a cerca de 20K. É preciso dizer que suas motivações não eram a procura da supercondutividade.

Cava⁽⁷⁾ *et al.*, algum tempo depois, conseguiram aumentar a temperatura crítica de alguns Kelvins, reduzir a largura de transição e obter um efeito Meissner maior (cerca de 60% do ideal) dopando o composto com estrôncio ao invés do bário. O Sr^{+2} tem um raio iônico quase igual ao La^{+3} . Tarascon *et al.*⁽⁸⁾ otimizaram a composição com estrôncio e obtiveram $T_c = 42,6K$.

Chu *et al.*⁽⁹⁾, na universidade de Houston, estavam interessados no efeito da pressão nos compostos com bário. Sob pressão hidrostática eles atingiram uma transição que tem o seu início a 52K. Isto levou os pesquisadores a mudarem o tamanho dos ions, numa tentativa de criar pressões internas no material.

Foi assim que o grupo de Chu, conjuntamente com a equipe de Wu *et al.*, da universidade de Alabama, obtiveram um sistema polifásico Y-Ba-Cu-O com uma transição a 92K⁽¹⁰⁾. Em colaboração com o Carnegie Institution e o Laboratório Argonne, foi identificado a fase supercondutora como sendo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e a isolante como Y_2BaCuO_5 (conhecida como fase verde). Foi utilizado microsonda eletrônica, difração de raios X e difração de nêutrons.

Este capítulo está baseado nas ref. [11] e [12].

LIMITES EXPERIMENTAIS NAS TEORIAS DE SUPERCONDUTORES DE ALTO T_C

Desde que foi descoberta a supercondutividade no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ a 30K e a 90K no $YBa_2Cu_3O_7$, uma enormidade de teorias vieram à tona para tentar explicá-la. Desde simples variações da teoria BCS até outras que sugerem um tipo totalmente novo de metal.

Vamos fazer aqui um rápido apanhado de algumas experiências cruciais, que caracterizam propriedades importantes destes novos materiais e delimitam as teorias que procuram explicá-los.

Obs. Apesar dos portadores de carga serem buracos, usaremos o termo elétron por uma questão de simplicidade.

Pares de Cooper

Os portadores de carga estão emparelhados dois a dois, formando os tradicionais pares de Cooper da teoria BCS. Isto foi confirmado através de quantização de fluxo magnético e tunelamento. A primeira experiência se baseia no fato que o fluxo magnético dentro de um cilindro óco, é quantizado em unidades de $hc/2e$. A presença do fator 2 no denominador mostra que temos pares de Cooper. Gough *et al* ⁽¹³⁾ realizaram medições do quantum de fluxo magnético num anel de $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_4$ com um SQUID e obtiveram como resultado $0,97 \pm 0,04 (hc/2e)$. O valor esperado para pares seria $hc/2e$ e para quartetos $hc/4e = 0,5 (hc/2e)$. Isto mostra que os elétrons estão unidos 2 a 2, e não 4 a 4, 6 a 6, etc. Lembremo-nos que os elétrons precisam estar aglomerados em quantidades pares para formação de bósons, cuja existência é essencial na

supercondutividade.

Outra experiência que confirma estes resultados é a de tunelamento, no efeito Josephson AC. Se tivermos dois supercondutores convencionais separado por um isolante de alguns ångstrons de espessura e mantidos a uma tensão V , o tunelamento de pares de Cooper pelo isolante, é acompanhado pela emissão de radiação cuja frequência é $h\nu = 2eV$. Novamente a presença do fator 2 é característico dos pares de Cooper. Uma experiência entre uma junção de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e uma liga de Pb com Sn foi feita em Karlsruhe^[14]. Aqui se irradiou uma junção com microondas enquanto por ela passava uma corrente. Observou-se então que ela ficava polarizada com tensões que variavam sempre com um mesmo intervalo, dado por $V = 0,994 \pm 0,007 (h\nu/2e)$. Isto reafirma que temos pares de Cooper nestas cerâmicas.

Pares singletos ou tripletos?

Considere a função de onda de 2 elétrons, que irão formar o par, como $\phi_k (R_1, s_1)$ e $\phi_k (R_2, s_2)$ onde R é a coordenada e s o spin. A função de onda do par será:

$$\Psi (R_1, s_1, R_2, s_2) = \Psi (R_{cm}) \Psi (\rho) X (s_1, s_2)$$

onde

$$R_{cm} = (R_1 + R_2)/2 \quad \text{coordenada do centro de massa}$$

$$\rho = (R_1 - R_2) \quad \text{coordenada relativa}$$

e onde $\Psi (R_{cm})$, $\Psi (\rho)$ e $X (s_1, s_2)$ são as funções de onda do centro de massa, relativa e espinorial.

Nós podemos representar a estrutura interna do par da seguinte forma:

$$\Psi (\rho) = \sum_{l,m} c_{l,m} Y_{l,m} (\theta, \phi) R (\rho)$$

onde $Y_{l,m} (\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e $R (\rho)$ é a função

radial.

Nós gostaríamos de saber:

-se os pares ligam-se por estados s-, p- ou d-.

-a extensão espacial da função radial $R(\rho)$.

-se os spins formam um estado singlete (anti-simétrico) ou tripleto (simétrico).

Um grande número de experiências evidenciam que os pares no $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ e no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ são pares singlete no estado s-.

Um dos experimentos se baseia no fato que o tunelamento Josephon é impossível entre um supercondutor com estado tripleto para um singlete. Suponha que o supercondutor à esquerda da junção forme pares singlete enquanto o da direita pares tripleto. Então se um par passa da direita para a esquerda é necessário alguma maneira de absorver o excesso de momento angular. Isto porque no estado tripleto os spins dos elétrons estão essencialmente paralelos, resultando num momento espinorial não nulo, enquanto no singlete os spins estão essencialmente anti-paralelos, com momento total nulo.

Então, no tunelamento, teríamos que ter a troca do spin de um elétron ou a geração de uma onda de spin. Ondas de spin são oscilações das orientações relativas dos spins, que estavam originalmente ordenadas na rede (quando quantizadas recebem o nome de magnons). Em geral tais processos são irreversíveis, e, portanto, a passagem de corrente de um lado para o outro não estará livre de dissipação. Não é isto que ocorre no efeito Josephon DC, onde há corrente sem tensão aplicada à junção. O mesmo argumento também se aplica a pares que diferem no momento angular espacial ao invés do momento angular espinorial.

O efeito Josephon DC foi observado^[14] entre o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e uma liga de Pb/Sn. Tanto o Pb como o Sn são supercondutores convencionais BCS, com os pares no estado s-, singlete. Logo, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ também estará no mesmo estado.

Tamanho dos Pares

Na teoria BCS, temos que uma fração finita dos elétrons

permanece emparelhada no mesmo estado para T menor que T_c , devido a uma interação atrativa. Mas tal condensação de partículas num único estado pode ocorrer também por razões puramente estatísticas, na ausência de interações. Isto ocorre na condensação de Bose-Einstein, no gás de bósons não interagentes. Conforme se diminui a temperatura, aumenta o número de partículas nos estados de menor energia cinética, até um ponto onde, repentinamente, uma quantidade macroscópica de partículas passa ao estado de menor energia. Esta ocupação macroscópica dá ao sistema superfluidez (no hélio), ou, no caso de partículas carregadas, supercondutividade. Logo há, em princípio, dois tipos de supercondutores: os do tipo BCS, onde os pares se formam em T_c e os do tipo Bose-Einstein, onde os pares já existem e apenas condensam-se em T_c . Uma forma de se distinguir um do outro é o tamanho dos pares. No tipo BCS, muitos pares se superpõem, ocupando a mesma região do espaço, enquanto no caso de bósons que já existem acima de T_c , a separação é grande comparada ao seus tamanhos, e, portanto, não ocorre superposição.

Estes cupratos têm uma estrutura laminar, o que dificulta uma estimativa do tamanho dos pares. Como pode ser visto de diversas maneiras, por exemplo, por cálculo de bandas, tanto o $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ como o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ têm seus elétrons de condução confinados aos planos de Cu-O. Só existe um fraco acoplamento entre estes planos na direção perpendicular e, portanto, os pares tendem a estar também limitados a estes planos, formando estruturas chatas, do tipo discóides. Pode-se avaliar o raio destes discos pela medida de H_{c2} perpendicular aos planos. Para ver o porque, analisemos a microestrutura de um supercondutor do tipo II.

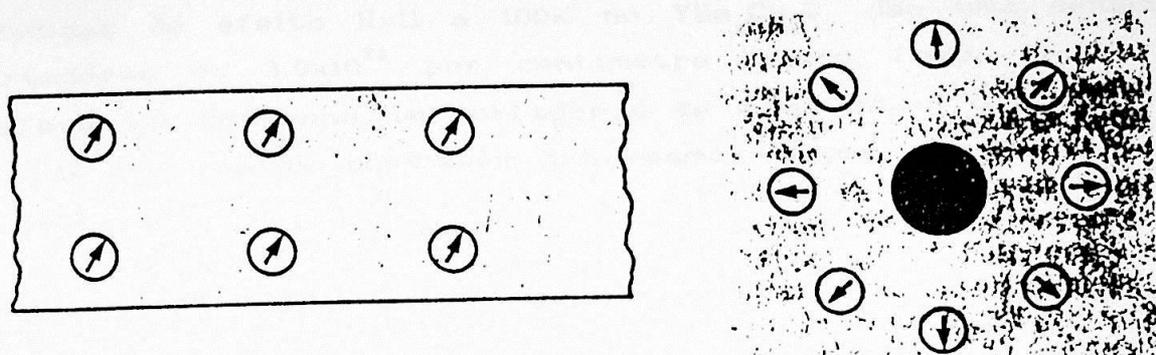


Fig. 2. 1 - Vórtices num supercondutor tipo II⁽¹⁶⁾.

No estado fundamental a fase da função de onda dos pares (mostrada pelas flechas) é a mesma em todos os pontos, enquanto $H < H_{c1}$. Mas quando o campo externo excede H_{c1} , o fluxo magnético penetra através de filamentos no supercondutor, ficando o restante livre de linhas de campo. A fase da função de onda do par muda de 2π entorno do filamento. Os pares, portanto, se arranjam na forma de vórtices, sendo que cada um deles encerra exatamente um quantum de fluxo ($\phi_0 = hc/2e$). Conforme aumentamos o campo, o número de vórtices aumenta para acomodar o fluxo crescente através da amostra. Eles então se aproximam uns dos outros até estarem separados por um pouco mais que o tamanho de cada par. Neste ponto não é possível acomodar-se mais vórtices e o sistema retorna ao estado normal. Nesta situação a área da seção reta do vortex vezes o campo aplicado é igual ao quantum de fluxo, ou seja, $H_{c2}(0) = \phi_0 / (2\pi\xi^2)$, onde ξ é o comprimento de coerência, que está estreitamente relacionado com o tamanho do par e $H_{c2}(0)$ é medido a $T = 0K$.

Uma medida num monocristal de $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁽¹⁷⁾ (isoestrutural ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) resultou em 35A para ξ no plano e 3,8A

perpendicularmente ao plano. Vamos comparar este tamanho com o espaçamento inter-partícula, para saber se os pares são do tipo BCS ou seriam bósons pré-existentes.

Medidas de efeito Hall a 100K no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dão uma densidade de portadores de $3,0 \times 10^{21}$ por centímetro cúbico. Logo, o raio de uma esfera que contenha um portador é de 4,3Å. Então, o tamanho do par é tal que muitos coexistem no mesmo volume, que é típico do modelo BCS.

Natureza do acoplamento: forte ou fraco?

Na teoria de Bloch de um metal normal, os elétrons de condução são independentes uns dos outros. Na teoria BCS original os elétrons com energia $\pm \hbar \omega_d / 2\pi$ da superfície de Fermi, sofrem uma atração instantânea induzida pelos fônons. Aqui $\hbar \omega_d / 2\pi$ é a energia de Debye da rede. A distorção da rede pode ser descrita nas coordenadas dos fônons, visto que se assume que a interação é fraca. Conforme esta interação torna-se mais forte, a partícula torna-se parte elétron parte fónon. A normalização causa um aumento da parte relativa ao fónon às custas da redução da parte relativa ao elétron. Para levar em conta estes efeitos de normalização, Eliashberg reformulou a teoria BCS para o caso de interações fortes. Esta teoria é suficientemente geral para permitir interações que não sejam mediadas por fônons, mas por outros tipos de excitações. A expressão BCS leva em consideração a energia de Debye ($\hbar \omega_d / 2\pi$), da seguinte forma:

$$k T_c = 1,14 \hbar / 2\pi \omega_d \exp(-1/N(E) V)$$

A temperatura de transição pode aumentar, se tivermos uma energia $\hbar / 2\pi \omega$ mais alta que a energia de Debye $\hbar / 2\pi \omega_d$ e se mantivermos a mesma constante de acoplamento $\lambda = N(E) V$.

Para conhecer a excitação responsável pela atração, é interessante saber se o acoplamento é forte ou fraco. Como se pode perceber da equação acima se o acoplamento for fraco a razão $2\pi k T_c / \hbar \omega$ será pequena e o inverso caso seja forte. Logo, do conhecimento

de T_c e do tipo de regime, pode-se estimar a magnitude de $hw / 2\pi$ e identificá-la por espectroscopia. Chamando o "gap" de energia de Δ e o calor específico eletrônico a volume constante de C_v , mostra-se que as razões $2\Delta(0) / kT_c$, $\Delta C_v / \lambda T_c \cdot \lambda T_c^2 / H_c(0)^2$ podem ser escritas em termos de $2\pi kT_c / hw$. Portanto, medidas destas razões permitem definir se o acoplamento é forte ou fraco.

As medidas de $2\Delta(0) / kT_c$, que envolvem o conhecimento do "gap" de energia, são feitas por tunelamento e espectroscopia de infravermelho. Estes dois processos são muito dependentes da qualidade da superfície da amostra. Os supercondutores cerâmicos quase sempre apresentam outras fases nos contornos de grão e, no caso do $YBa_2Cu_3O_7$, pode haver a depleção de parte do oxigênio da superfície. Isto fez com que as primeiras medidas do "gap" resultassem numa gama muito grande de valores, entre 3 e 6, quando o esperado pela BCS em acoplamento fraco é 3,5. Hoovers *et al.*⁽¹⁸⁾ fizeram uma medida, na mesma amostra, de tunelamento e reflexão de Andreev. Este último processo está esquematizado na figura seguinte:

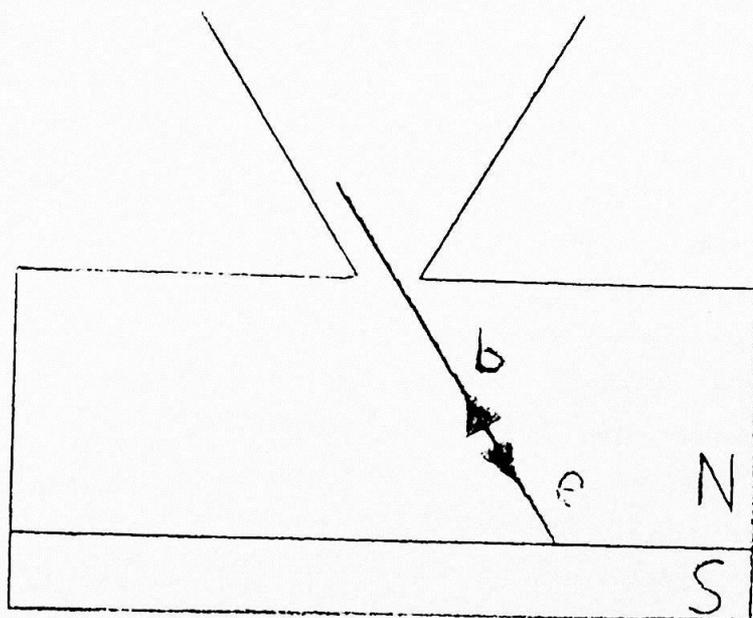


Fig. 2.2 - Reflexão de Andreev

Temos uma junção de metal normal e um supercondutor e um contato de ponta que injeta elétrons com energias eV (onde V é a tensão no contato da ponta) acima da energia de Fermi. Quando um elétron, com energia menor que o "gap" Δ atinge a interface, ele não pode penetrar no supercondutor, visto que não há estados disponíveis abaixo do "gap". Mas ele pode condensar-se com um segundo elétron no metal (que tenha spin e momento oposto) para formar um par de Cooper no supercondutor. O buraco resultante no metal normal retorna exatamente na mesma direção do elétron incidente: daí o nome de reflexão. O buraco, ao retornar pelo contato de ponta, gera um excesso de corrente. Então para elétrons com energia menor que Δ , espera-se uma diminuição da resistência do contato de ponta. Variando a energia do elétron injetado pode-se medir a tensão na qual a reflexão de Andreev cessa. Hoevers et al.⁽¹⁰⁾ obtiveram $\Delta(0) = 12,5 \pm 2$ meV.

Eles também observaram o tunelamento clássico (isto é, de elétrons não emparelhados) numa junção SC-isolante-SC. Na verdade, o isolante são os próprios contornos de grão, pois a corrente é coletada com uma ponta de tungstênio diretamente em contato com a amostra. Foi observado corrente nula abaixo de $eV = 2\Delta$, resultando num "gap" igual a $\Delta(0) = 14 \pm 2$ meV, que é consistente com o valor da reflexão de Andreev.

O "gap" pode ser obtido, também, por reflexão de luz infravermelha. Fótons com energia menor que 2Δ não podem ser absorvidos pela SC e, portanto, são perfeitamente refletidos. Devido à camadas isolantes, inclusões, etc., a refletividade é, na verdade, sempre menor que 100%. Thomas et al.⁽¹⁵⁾, no entanto, observaram uma refletividade de $100 \pm 1\%$ em monocristais de $YBa_2Cu_3O_7$ com baixa concentração de oxigênio ($T_c = 50K$ e $70K$). A mudança brusca para a refletividade perfeita em baixas temperaturas permitiu a determinação de 2Δ , nos dois casos. Para ambos, o valor da razão $2\Delta(0) / kT_c$ é consistente com o predito pela teoria BCS para acoplamento fraco, que é 3,53.

A medida de $\Delta_C / \gamma T_c$ também é bastante envolvente devido à necessidade de conhecer o valor preciso de γ . Porém, as medidas

atuais apontam no sentido do acoplamento fraco.

Finalmente, a razão $\gamma T_c^2 / H_c(0)^2$ é pouco precisa devido ao não conhecimento exato de $H_c(0)$.

Estas ponderações sugerem que as excitações responsáveis pela atração têm uma energia $2\pi\hbar\omega > 0,30$ eV, o que pode indicar serem elas eletrônicas.

Obs. :o SC recentemente descoberto $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ tem como portador de carga elétrons ao invés de buracos. O mecanismo de supercondutividade parece ser completamente diferente. O acoplamento, em particular, aparentemente é do tipo forte⁽²⁰⁾.

Natureza da excitação

Tanto o La_2CuO_4 como o $YBa_2Cu_3O_7$ são antiferromagnéticos. Quando se dopa o primeiro com Sr ou adiciona-se oxigênio ao segundo obtem-se o estado supercondutor. Muitas teorias enfocam esta proximidade com o estado magnético. Desde aquelas parecidas com a BCS, onde a interação atrativa deve-se à troca de magnons ou flutuações de spin até a anti-convencional teoria RVB (resonant valence bond). Esta última afirma que os SC de alta temperatura formam um líquido de spin. Nos SC comuns é o líquido de Fermi eletrônico que se torna supercondutor. Um líquido de Fermi é qualquer sistema com excitações de baixa energia similar a um mar de Fermi não interagente. É um fato empírico que todos os metais, no sentido de conduzirem eletricidade no zero absoluto, serem líquidos de Fermi. É neste sentido que a RVB é revolucionária, pois ela vai contra este princípio. Certos fatos experimentais, entretanto, parecem descartar uma interação de origem magnética:

-medidas de ressonância nuclear magnética e de quadrupolo, nas posições do cobre no $YBa_2Cu_3O_7$, não mostram evidência de interações magnéticas. De fato, Furo *et al.*⁽²¹⁾ reportaram que a taxa de relaxação do ^{65}Cu é menor que a do ^{63}Cu , embora o primeiro tenha um momento magnético maior e um momento de quadrupolo menor que o segundo, mostrando que a relaxação não é de origem magnética.

-a lei de Bloch-Grüneisen nos dá a resistividade ideal (isto é, aquela devida somente a espalhamento por fónons, e não devida a espalhamento por impurezas) de grande parte dos metais a baixas temperaturas. Se houvesse correlações magnéticas fortes, isto deveria refletir-se também no estado normal do SC. Mas Yamagishi et al.⁽¹⁷⁾ mediram a resistividade do estado normal até baixas temperaturas e encontraram a curva de Bloch-Grüneisen típica, com a esperada resistividade residual.

-Brückel et al.⁽²²⁾ mediram a seção de choque magnética de nêutrons do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e verificaram que a intensidade total das flutuações magnéticas abaixo de 25 meV era zero, dentro de um desvio padrão. A intensidade é tão pequena que, na opinião deles, estariam eliminados todos os mecanismos magnéticos para explicar a supercondutividade.

-a descoberta da supercondutividade perto de 30K no $\text{Ba}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{BiO}_3$ é outro ponto contra os mecanismos magnéticos. Como este composto é um óxido tipo perovskita similar aos cupratos, é razoável supor que o mecanismo da supercondutividade seja o mesmo. Mas este composto não contém nenhum íon magnético.

Na RVB, em particular, Ginsburg⁽²⁴⁾ diz que não conhece nenhum argumento convincente para os modelos de líquido de spin. Por exemplo, estes modelos predizem uma dependência linear do calor específico com a temperatura, para $T \ll T_c$. Isto não é observado em muitos SC; em outros está, provavelmente, relacionado com as impurezas.

Este capítulo está baseado na ref. [25].

3 - MOTIVAÇÃO TEÓRICA PARA O TRABALHO

A linha mestra da motivação teórica para o trabalho é analisar alguns aspectos dos seguintes itens:

a) como a separação interplanar nos compostos isoestruturais ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) afeta T_c .

b) a razão da queda de T_c do $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBSCO) em relação ao YBCO.

Uma comparação entre o comprimento de coerência perpendicular aos planos de Cu-O e a própria separação entre estes mesmos planos é fundamental, pois nos indica a dimensionalidade do sistema. O comprimento de coerência ao longo do eixo c é de ≈ 2 a $\approx 7\text{\AA}$, dependendo de como se defina H_{c2} e é comparável à distância entre as camadas supercondutoras (para o YBCO, os parâmetros da rede são: $a = 3,8231\text{\AA}$, $b = 3,8863\text{\AA}$, $c = 11,6809\text{\AA}$). Logo estamos numa região entre 2 e 3 dimensões. O pequeno comprimento de coerência advem da baixa densidade de portadores de carga nos SC de alta temperatura. Basta relembrar uma expressão da BCS: $\xi_0 \approx \hbar v_f / \pi \Delta$, onde v_f é a velocidade de Fermi e Δ é o "gap" na energia. Para SC convencionais $v_f \approx 10^9$ cm/seg e $\Delta \approx 1$ a 10K, que resulta em $\xi_0 \approx 10^3$ a 10^4 Å; nos SC de alta temperatura $v_f \approx 10^7$ cm/seg e $\Delta \approx 100\text{K}$, dando $\xi_0 \approx 10\text{\AA}$ ⁽²⁶⁾.

Como Hoenberg ⁽²⁷⁾ mostrou, é excluída a possibilidade de ordenamento supercondutor em uma ou duas dimensões à temperatura finita, permitindo que somente a para-supercondutividade (flutuações supercondutoras) possa sobreviver. Com um pequeno acoplamento entre os planos de Cu-O o comprimento de correlação cresce de zero até um valor finito, possibilitando a existência da

supercondutividade num sistema que ainda é, essencialmente, de baixa dimensionalidade⁽²⁸⁾.

Só este motivo já torna importante a separação interplanar d como parâmetro importante a ser estudado.

Afora isso, uma teoria de acoplamento⁽²⁹⁾ mostra que a difícil combinação de uma alta resistividade interplanar com uma pequena distância interplanar d pode aumentar a temperatura crítica.

Outra teoria⁽²⁹⁾ baseada em éxcitons, também prevê um acréscimo em T_c para alguma separação interplanar ideal (por ora, não passível de ser calculada).

Um modelo devido a Kurihara⁽³⁰⁾ diz que para o YBCO há forte correlação entre T_c e a distância de ligação Cu1-O4 (ver fig.3.2) O átomo O4 no plano do Ba conecta o Cu1 da cadeia com o Cu2 do plano e tem fator preponderante nesta teoria. É interessante observar também que as posições relativas dos átomos permanecem essencialmente iguais com a variação de T . A exceção é a distância Cu-Ba, que muda bastante. Com o aumento de T a distância Cu1-Ba aumenta e Cu2-Ba diminui. Isto indica que o Ba se move para longe da cadeia em direção aos planos⁽³¹⁾.

Os compostos isoestruturais ao YBCO, onde o Y é trocado por outros lantanídeos trivalentes já foram bastante estudados. Já aqueles com a troca do Ba por outros metais alcalino-terrosos nem tanto. Em particular Ba e Sr têm exclusivamente o estado de ionização +2, apresentando eletronegatividades semelhantes e, a não ser pela diferença de raio iônico ($Sr^{+2} = 1,25\text{Å}$ e $Ba^{+2} = 1,42\text{Å}$, quando o número de coordenação é 8⁽³²⁾) devem apresentar o mesmo campo coulombiano para o potencial cristalino e contribuir com o mesmo número de elétrons para a banda de condução. De fato, o cálculo "tight-binding" da estrutura eletrônica⁽⁹⁾ demonstra que a energia de Fermi e a densidade de estados não sofre muitas modificações em relação ao composto puro.

Um dos primeiros trabalhos a medir propriedades estruturais e de transporte no sistema $YBa_{2-y}Sr_yCu_3O_{7-x}$ foi o de Veal et al.⁽³⁴⁾

Descobriram que a região de solubilidade sólida se estende até $y = 1,0$, pelo menos, quando a amostra é sinterizada a 950°C em O_2 . Para o $YBaSrCu_3O_{7-x}$ encontraram $T_c = 82\text{K}$ com uma largura de

transição de 1,3K, mais estreita que qualquer outra amostra, inclusive a pura, de $y = 0$. O sistema apresenta uma diminuição monotônica de T_c com y , sendo isolante para $y = 2,0$, como mostrado na figura abaixo.

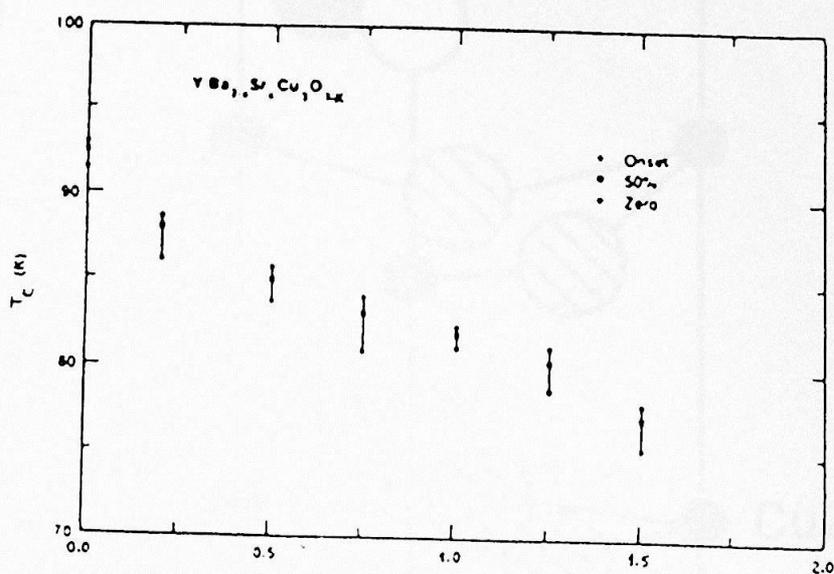


Fig.3.1. - Variação de T_c com y em $YBa_{2-y}Sr_yCu_3O_{7-x}$ ⁽³⁴⁾.

Oda *et al.* ⁽³⁵⁾, no entanto, reportaram uma transição a 81K no $YSr_2Cu_3O_{7-x}$, quando este é sinterizado em argônio a 1080°C. Quando se utiliza ar ou O_2 , a amostra é isolante até 4,2K. No trabalho é colocada a questão se um ordenamento das vacâncias de oxigênio poderia fazer T_c subir, neste composto. O autor, no entanto, não menciona se este sistema é monofásico. Este trabalho também demonstra a importância do tipo de atmosfera quando se lida com óxidos de estequiometria de oxigênio variável. Wu *et al.* ⁽³⁶⁾, também citam o sistema Y-Sr-Cu-O como tendo uma transição supercondutora a 80K. O sistema foi sinterizado a 1200°C no ar e

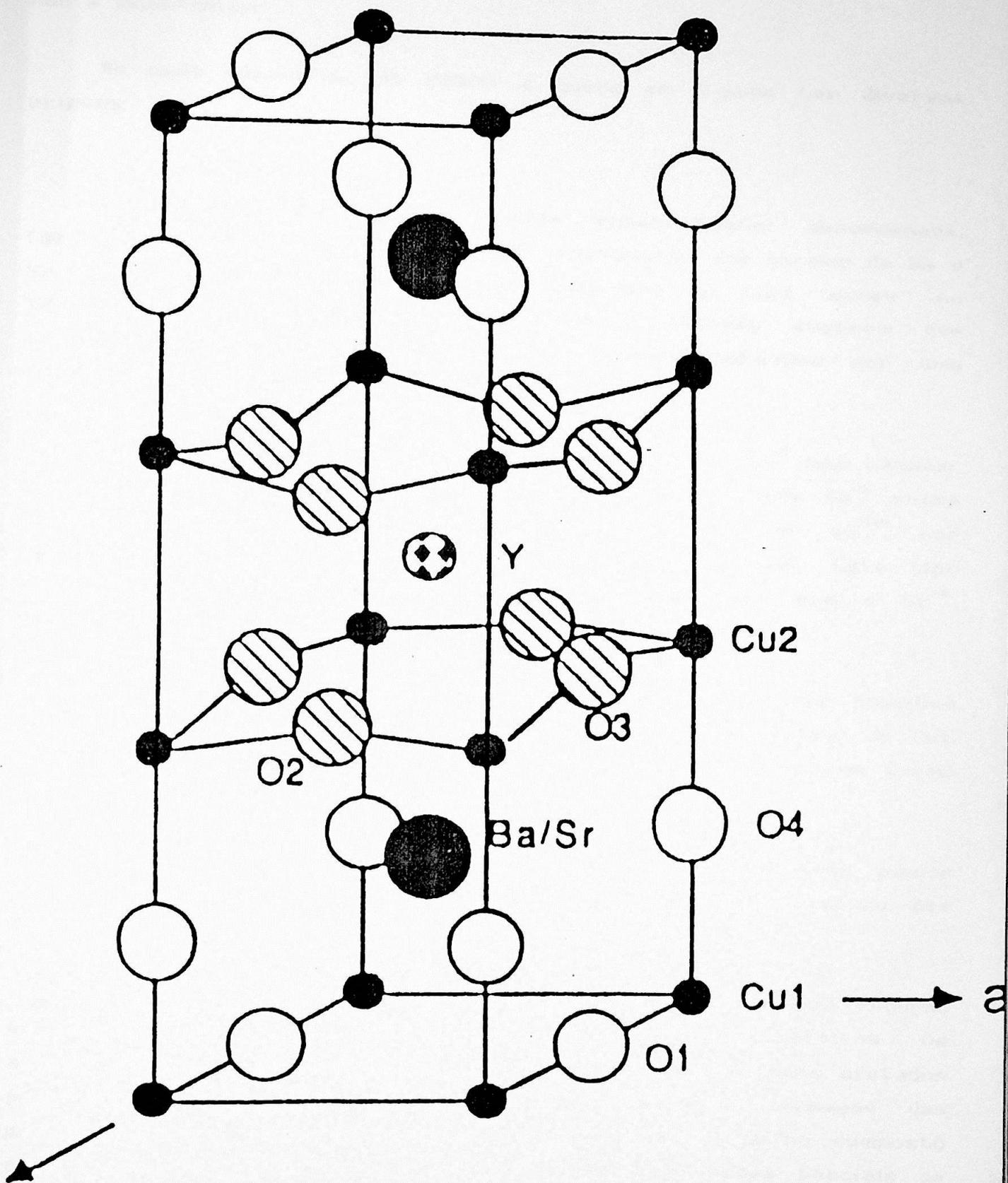


Fig. 3.2 - Estrutura do $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$ [34]

não é monofásico.

No caso específico do YBCO a queda em T_c pode ter diversas origens:

a) temos uma solução sólida substitucional desordenada, fazendo com que não haja um perfeito ordenamento dos átomos de Ba e Sr. Liang *et al.*⁽³⁷⁾ observaram deslocamentos do tipo "screw" no YBCO, que não ocorrem no YBCO. Estes autores sugerem que os deslocamentos são provocados por tensões induzidas por uma distribuição inhomogênea dos átomos de Ba e Sr.

b) pode ser que o Sr^{+2} não substitua somente o Ba^{+2} mas também o Y^{+3} . Isto parece acontecer já no composto puro, onde Ba^{+2} entra na posição do Y^{+3} , como observado por Ourmazd *et al.*⁽³⁸⁾ por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Este tipo de substituição pode ocorrer muito mais facilmente com o Sr^{+2} , devido ao seu raio iônico ser bem mais próximo ao do Y^{+3} .

c) perturbação local da estrutura na vizinhança das posições do Sr. Pode ocorrer que os átomos O1 se afastem do plano do Cu1, criando uma pequena enrrugação das ligações Cu1-O1, da mesma forma como os planos Cu2-O2/O3 são enrrugados no composto puro.

d) outra possibilidade é que a enrrugação maior dos planos Cu2-O2/O3 em relação ao composto puro, como foi constatado por Takeda *et al.*⁽³⁹⁾, seja responsável pela queda em T_c .

e) devido ao menor raio iônico do Sr, pode ocorrer uma redução da coordenação pelo oxigênio, introduzindo novos defeitos. Os átomos O4 são os mais próximos ao Ba e devem ser os mais afetados pela substituição pelo Sr. Apesar do número de ocupação das posições O4 ser bastante estável, sabe-se que⁽⁴⁰⁾, já no composto puro, podem surgir vacâncias nesta posição à pressões parciais de oxigênio abaixo de 1 atm e a temperaturas tão baixas quanto 490°C.

f) devido ao mesmo motivo, podem surgir vacâncias adicionais na posição O1, que é o segundo vizinho mais próximo ao Ba.

g) desordenamento das vacâncias no plano do Cu1.

h) desordenamento das vacâncias ao longo da cadeia unidimensional O-Cu-O (vacâncias das posições O1).

As possibilidades e e f, que envolvem o número de oxigênios no composto $YBa_{2-y}Sr_yCu_3O_{7-x}$, parecem estar descartadas pelo trabalho de Ono *et al.*⁽⁴¹⁾ onde uma amostra com $y = 0,8$ e $T_c = 85K$ foi oxigenada a 1000MPa, obtendo $7-x = 6,82$. Este valor para o composto puro, já resultaria em $T_c = 90K$. Também Goodenough *et al.*⁽⁴²⁾ sem utilizar altas pressões conseguiram uma grande oxigenação em $YBaSrCu_3O_{6,96}$, mas um T_c de somente 84K. Por sua vez Takeda *et al.*⁽³⁹⁾ com $p_{O_2} = 5 \times 10^6$ MPa chegaram a $YBaSrCu_3O_{7,30}$. Nesta altura o composto volta a ser tetragonal e T_c cai a 60K. A máxima distorção ortorrômbica e a mais alta temperatura de transição obtida no referido trabalho é para o $YBaSrCu_3O_{6,90}$ (82K).

Também a possibilidade g parece remota, pois o desordenamento no plano Cu1 é pequeno, sendo que Takeda *et al.*⁽³⁹⁾ dão um número de ocupação de 0,95 para o oxigênio ao longo do eixo b (O1) e 0,02 ao longo do eixo a (vacâncias). Veal *et al.*⁽³⁴⁾ mostram resultados qualitativamente concordantes.

As outras possibilidades parecem não ter evidências experimentais, diretas ou indiretas, para serem descartadas.

Analisemos agora um outro problema com o qual estabeleceremos uma analogia. O sistema $LnBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Ln = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) apresenta $T_c \approx 90K$, com exceção do La, onde T_c entre 60 e 80K foram reportados. Esta queda em T_c no caso do La provavelmente está relacionada a dois motivos:

a) ao contrário do sistema Y-Ba-Cu-O, o sistema La-Ba-Cu-O forma uma solução sólida $La_{1+y}Ba_{2-y}Cu_3O_{8-x}$. Com o aumento de y há

uma degradação das propriedades supercondutoras, sendo o $\text{La}_{1,5}\text{Ba}_{1,5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ semi-condutor⁽⁴²⁾.

b) as vacâncias de oxigênio no plano do Cu1 estão desordenadas⁽⁴⁴⁾.

Brass et al.⁽⁴⁴⁾ e Wada et al.⁽⁴⁵⁾ descrevem um tratamento térmico em atmosfera inerte que permite obter amostras de $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com resistência nula a 93K.

Este tratamento consiste basicamente em:

1) sinterizar-se o composto em atmosfera inerte a 935°C por 2h e em O_2 por 1/2h, baixando-se a temperatura em atmosfera inerte.

2) colocar-se oxigênio abaixo da temperatura de transição tetragonal-ortorrômbica (T/O), que, no caso do $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é de 340°C .

Vejamos o que parece acontecer com este tipo de tratamento.

Primeiramente, a sinterização em atmosfera inerte, por alguma razão, parece inibir a substituição do Ba pelo La na estrutura cristalina⁽⁴⁴⁾.

Segundo, evitando a incorporação de oxigênio enquanto o material está acima da transição tetragonal-ortorrômbica, induz-se um ordenamento apropriado das vacâncias no plano do Cu1 quando o composto é exposto à atmosfera de oxigênio abaixo da transição T/O.

Porque é necessário este processo somente para o La, e não para os outros lantanídeos? A razão básica é que o La tem o maior raio iônico entre eles. Isto faz com que seu tamanho se aproxime ao do Ba, encorajando a solução sólida.

O grande raio iônico também é o responsável pela baixa temperatura T/O no composto com La (340°C) ao contrário, por exemplo, do Y, que é de 689°C ⁽⁴⁶⁾.

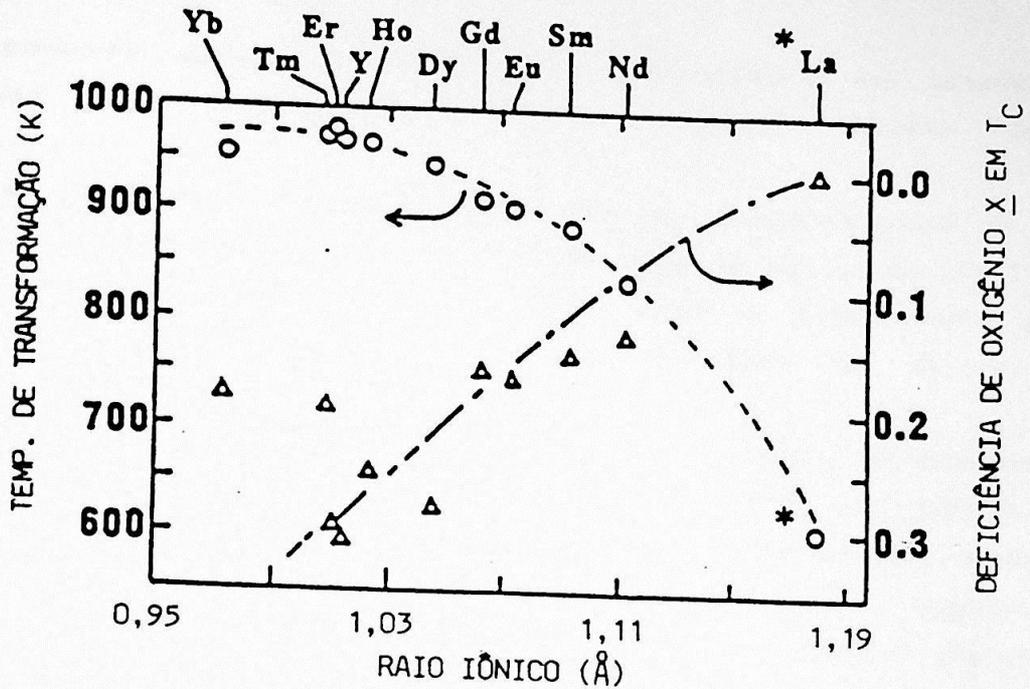


Fig.3.3. - Como varia a temperatura de transição T/O para diversos lantanídeos em $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ⁽⁴⁶⁾

Portanto, conforme se utiliza exclusivamente oxigênio para tratar o $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, ele passa de tetragonal para ortorrômbico numa região onde a deficiência de oxigênio é pequena e não está mudando rapidamente, se estiver. Logo o material terá um ordenamento pequeno das vacâncias. Isto já não ocorre no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ que sofre a transição T/O numa temperatura onde a deficiência de oxigênio ainda é grande.

A base do nosso trabalho é utilizar esta mesma idéia para o $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$. Isto porque, assim como há uma substituição do La pelo Ba devido a proximidade de raios iônicos ($\text{La}^{+3} / \text{Ba}^{+2} = 1,18\text{Å} / 1,42\text{Å} = 0,831$), há uma grande possibilidade de substituição do Y pelo Sr pelo mesmo motivo ($\text{Y}^{+3} / \text{Sr}^{+2} = 1,015\text{Å} / 1,25\text{Å} = 0,812$). Além disso há outra semelhança entre o $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ e o $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$: a temperatura de transição T/O é baixa em ambos os

casos. Conforme mostrado por Ono et al.⁽⁴¹⁾, a transição T/O no YBCO ocorre, no ar, a 525°C, enquanto no $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é a 340°C⁽⁴⁶⁾.

Logo, podemos aplicar, no YBCO, um tratamento em atmosfera inerte acima da temperatura T/O e oxigenar abaixo desta temperatura.

Com isso estaremos tentando lidar com as possibilidades b, g e h mencionadas anteriormente como prováveis causas da queda de T_c no YBCO em relação ao composto puro. Além disso, o tratamento pode ser útil para diminuir o eventual desordenamento de Ba e Sr, mencionado no item a.

O trabalho de Ono et al.⁽⁴¹⁾ é o único de nosso conhecimento onde é analisado a temperatura de transição T/O no YBCO. No entanto, não podemos utilizar diretamente esta temperatura dada no artigo, que é de 525°C, pelo motivo que explicaremos a seguir. No seu estudo, Ono et al.⁽⁴¹⁾, resfriam a amostra e depois fazem a difração de raios X na temperatura ambiente. Sabe-se, porém, que os resultados da transição T/O no composto puro são bastante diferentes conquanto se faça uma difração *in situ* à alta temperatura ou a difração na amostra resfriada^(47,50).

A transição de amostras resfriadas ocorre à temperaturas mais altas. Para o YBCO, no ar, a transição T/O é a 790°C para amostras resfriadas e 650°C por difração à alta temperatura. Isto significa que, abaixo de 650°C, quando $7-x > 6,5$ a amostra é ortorrômbica tanto a altas temperaturas quanto na amostra resfriada. Na faixa de 650-790°C, quando $6,41 < 7-x < 6,5$, as amostras são tetragonais, mas transformam-se para ortorrômbicas por resfriamento. E acima de 790°C, quando $7-x < 6,41$ as amostras são tetragonais e mantêm-se assim por resfriamento. Vale dizer, para $6,41 < 7-x < 6,5$, a estrutura tetragonal é termodinamicamente estável somente à alta temperatura e a estrutura estável à baixas temperaturas é ortorrômbica. Além disso a temperatura de transição T/O varia consoante a pressão parcial de oxigênio. Ela ocorre, no YBCO, por observação direta à alta temperatura a:

700°C

$$p_{O_2} = 1 \text{ atm}$$

650°C

$$p_{O_2} = 0,21 \text{ atm (ar)}$$

620°C

$$p_{O_2} = 0,02 \text{ atm}$$

Portanto se formos fazer a oxigenação do YBSCO no ar, devemos levar em conta que a temperatura de 525°C dada por Ono *et al.*⁽⁴¹⁾ para a transição T/O foi medida numa amostra resfriada. A transição realmente ocorre, *in situ*, a uma temperatura mais baixa se supusermos que o YBSCO tem um comportamento semelhante ao composto puro.

Se fizermos a hipótese que a escala seja a mesma para o YBSCO e para o composto puro, a transição T/O para o YBSCO, no ar, *in situ*, deve ocorrer por volta de 430°C. Tomando isto como ponto de partida, o YBSCO seria termodinamicamente estável numa estrutura tetragonal acima de 430°C e numa estrutura ortorrômbica abaixo de 430°C. Logo, a oxigenação deve ser realizada abaixo desta temperatura. Evidentemente este valor de 430°C não deve ser encarado como definitivo, mas apenas como uma avaliação. É mais seguro trabalhar com temperaturas ainda mais baixas, pois aumentamos a chance de estarmos na região onde a estrutura ortorrômbica é a termodinamicamente estável. Entretanto, se a temperatura for muito baixa, os átomos O1 estarão mais estáveis nas suas posições da rede, dificultando a oxigenação. Donde se vê que uma solução de compromisso deve ser buscada.

4 - DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO

Fizemos medidas de susceptibilidade AC (χ_{AC}) e resistividade DC (ρ) de 4,2K a 120K. Vamos descrever:

- o princípio e a eletrônica associada a χ_{AC} .
- o criostato.
- o forno para preparação de amostras.

Susceptibilidade AC

Utilizamos a técnica da ponte de mutua indutância AC acoplada a um analisador síncrono ("lock-in") de 2 canais. Esta técnica permite monitorar a dependência com a temperatura, com o campo externo e com frequência, da susceptibilidade magnética AC da amostra. Definimos uma quantidade complexa $X = X' - iX''$. Se as medidas são feitas sem campo magnético externo DC, então temos a susceptibilidade magnética inicial $X_0 = X_0' - iX_0''$. Quando existe um campo DC aplicado e ele é paralelo a h_{AC} , onde h_{AC} é o campo AC do primário, então temos a susceptibilidade diferencial AC $X_H = X_H' - iX_H''$.

Vejam os como isto ocorre.

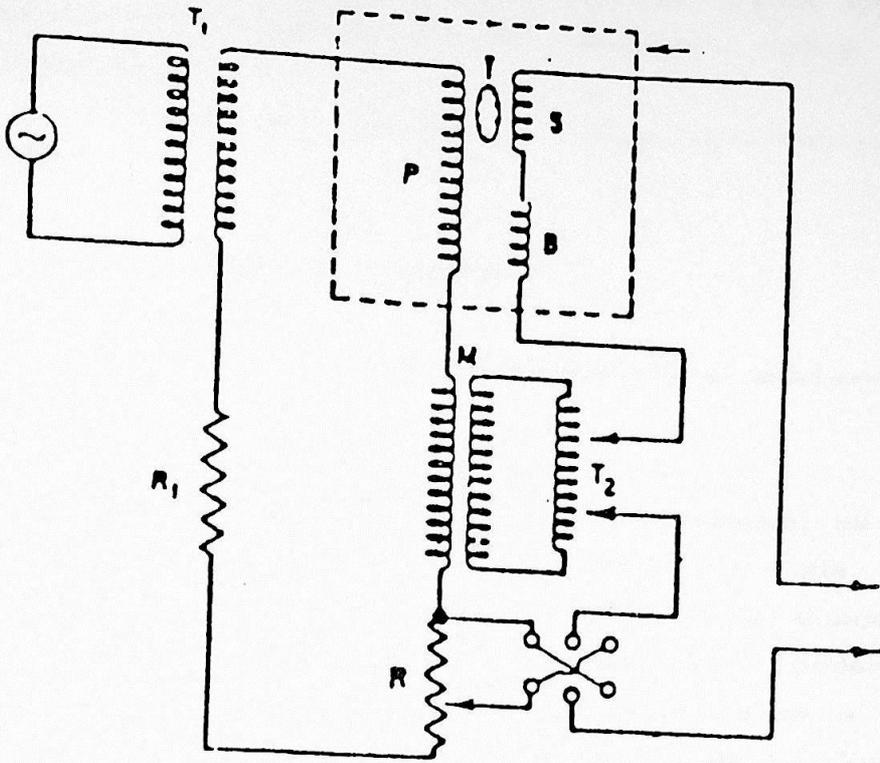


Fig.4.1 - Ponte de mútua indutância AC típica [48].

- T_1 - transformador
- P,S,B - primário e secundário duplo
- M - mútua indutância
- T_2 - decatran
- R - resistência variável (decapot)
- R_1 - resistor para limitar a corrente

Uma corrente senoidal passa pelo primário, $I(t) = I_0 e^{i\omega t}$, gerando um campo senoidal $h(t) = h_0 e^{i\omega t}$. A magnetização $m(t)$ na amostra pode sofrer um atraso em relação a $h(t)$ devido à dissipação de energia dentro dela. Logo, poderemos escrevê-la como $m(t) = m_0 e^{i(\omega t - \phi)}$. Da definição de susceptibilidade, temos então que:

$$X_{AC} = m/h = m_0/h_0 e^{-i\phi} = m_0/h_0 (\cos \phi - i \sin \phi) = X' - iX''$$

X' e X'' estão, portanto, defasados de 90° .

O secundário é constituído de duas bobinas iguais enroladas em oposição, para reduzir o coeficiente de indutância mútua M_0 , quando não temos a amostra.

Supondo o primário em aberto, a força eletromotriz induzida nele por $h(t)$ será:

$$\varepsilon(t) = M_0 dI/dt + K dm/dt$$

onde K é uma constante que depende da geometria do sistema. Logo:

$$\varepsilon(t) = iwI_0 e^{i\omega t} (M_0 + K' X_{AC})$$

onde K' é uma nova constante, que pode ser determinada se a amostra é um elipsoide e $h(t)$ é uniforme. Lembremo-nos que dado $I(t)$, conhece-se $h(t)$. Como se vê, podemos determinar a susceptibilidade em valores absolutos. Também, por simplicidade, podemos estar interessados apenas no seu valor relativo: equilibra-se a ponte sem a amostra e torna-se a equilibra-la na presença desta. Subtraindo o valor da indutância (ou resistência) nos dois casos, tem-se o valor de X' (ou X'').

Em princípio, poderia-se colocar um voltímetro na saída da ponte para atuar como medidor de zero e verificar que a ponte está equilibrada. No entanto, há dois problemas:

a) só há uma maneira de zerar uma tensão AC: zerar a parte real e, simultaneamente, a parte imaginária. O "decatran" responde pela primeira e o divisor resistivo ("deca-pot") pela segunda. Logo, em princípio, posso alterar L e R de tal forma a zerar minha tensão AC.

O problema é que este método é complicado, pois não sei em que direção devo modificar L e R para detetar tensão nula.

b) a tensão é pequena e, ao ser amplificada, pode ser mascarada pelo ruído.

Por estes dois motivos é que se usa um amplificador síncrono

("lock-in") como medidor de zero. O amplificador síncrono de dois canais utilizado em nosso experimento está bem descrito em Bindilatti⁽⁴⁹⁾.

Além do campo de modulação h_{AC} criado pelo primário da ponte, é possível gerar um campo externo DC de até 30 kG, produzido por uma bobina supercondutora de NbTi mergulhada em He líquido.

Criostato

O criostato é constituído de 3 "dewars" cilíndricos concêntricos, sendo os dois externos de "pyrex" e o interno de aço inox. Um banho de N_2 líquido envolve um banho de He líquido ou vapor de He no "dewar" interno de vidro. O de inox tem um diâmetro de 15,2 mm, que constitui a região experimental.

Para aquecermos o sistema, utilizamos uma resistência elétrica feita de um fio de manganina enrolado sobre uma folha de cobre que recobre o tubo de alpaca. Este "coil-foil" tem por finalidade a homogeneização da temperatura no espaço da amostra. A corrente de aquecimento pode ser controlada manualmente ou, o que é mais comum, automaticamente, num sistema com realimentação variável. Como termômetro foi usado um resistor de carvão (273Ω a $300K$) calibrado de 4,2K a 120K. O erro nominal da calibração é de 0,1K. O erro pode ser maior devido as flutuações do sistema de realimentação do aquecedor. Afora isso, é necessário esperar a amostra atingir o equilíbrio térmico; este tempo pode chegar à ordem de minutos, quando se está próximo a T_c . O termômetro é conectado a uma ponte de resistências para a leitura final.

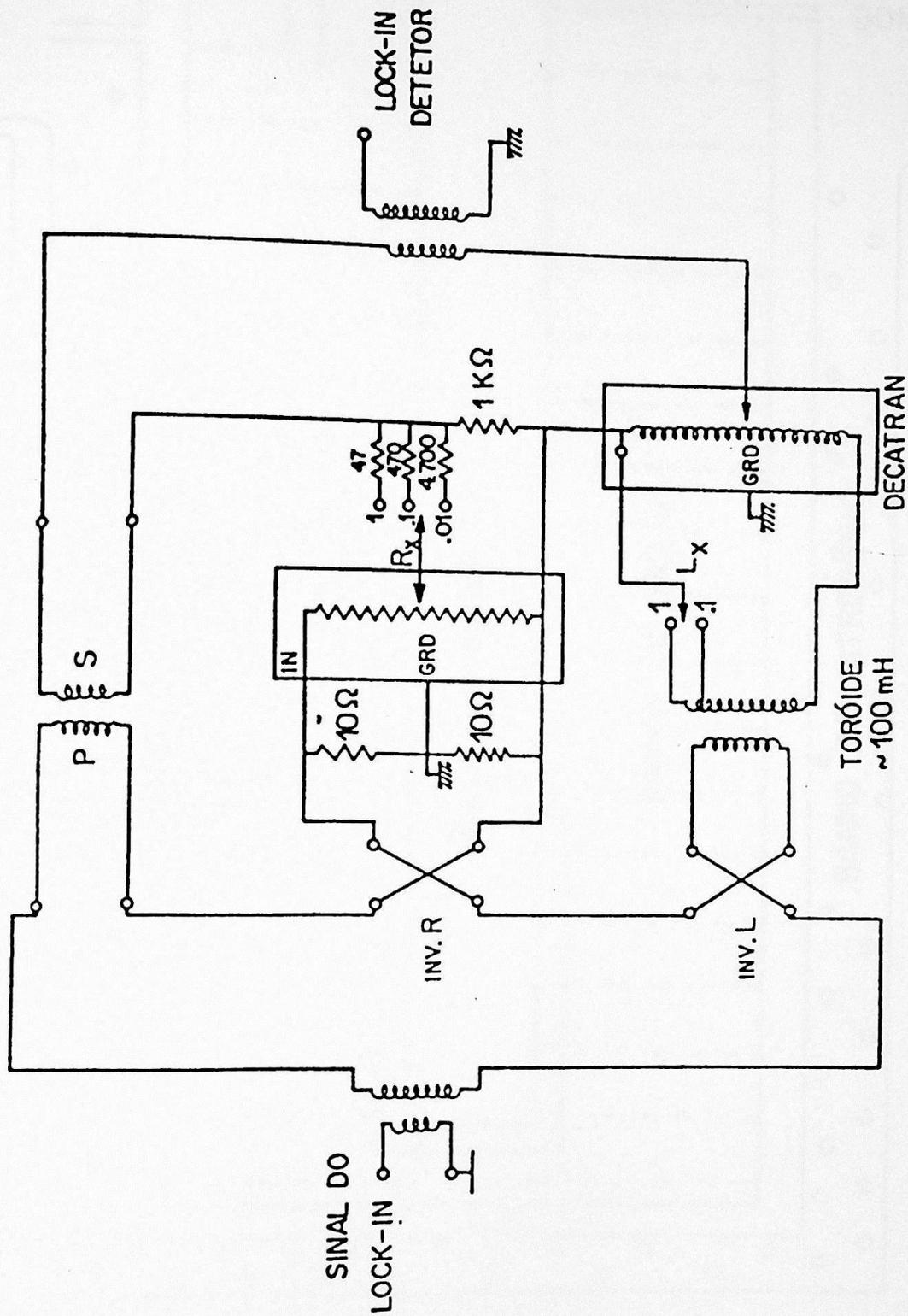


Fig. 4.2 - Circuito de ponte utilizado no experimento [15]

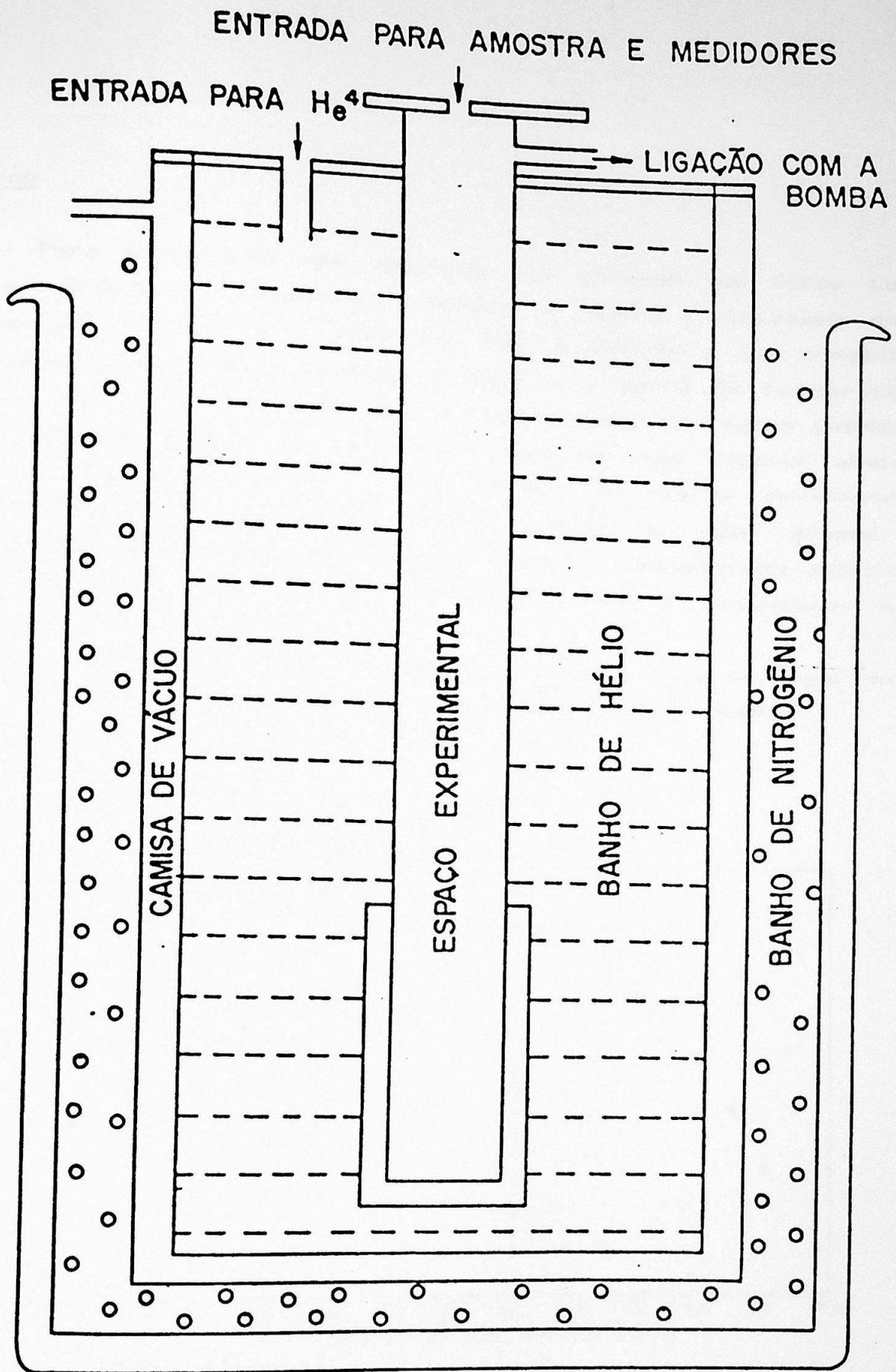


Fig. 4.3 - "Dewars" do sistema criogênico [15]

Forno

Para preparação das amostras foi utilizado um forno tubular Quimis Q-320, com temperatura máxima de 1400°C e controlado por um termopar do tipo S (Pt/Pt-Rh 10%). Devido a um comprimento aquecido relativamente pequeno (20cm), o perfil de temperatura é agudo, conforme foi medido após o forno entrar em regime permanente ($\cong 12\text{h}$ de espera), e que está mostrado nas figuras abaixo. O cuidado em deixar este forno atingir o regime permanente é importante, pois o "overshoot" inicial é tão grande que frequentemente passa de 80°C em relação à temperatura selecionada. Isto acontece, entre outros motivos, porque o controlador não é proporcional, mas do tipo "on-off".

A temperatura da amostra é monitorada por um termopar do tipo K (Chromel/Alumel) diretamente em contato com a mesma.

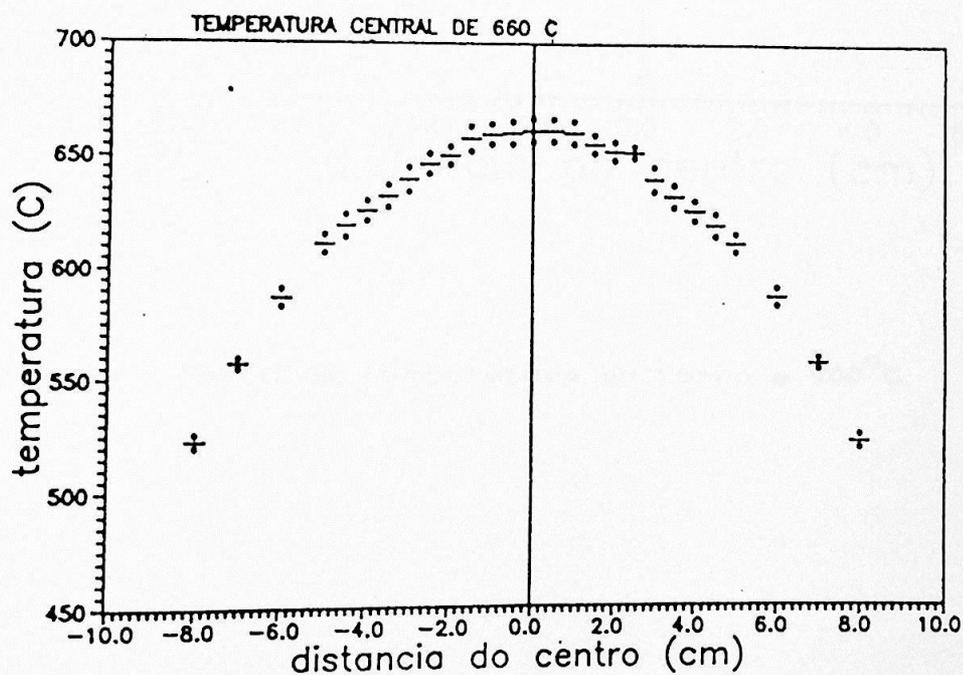


Fig.4.2 - Perfil de temperatura do forno a 660°C .

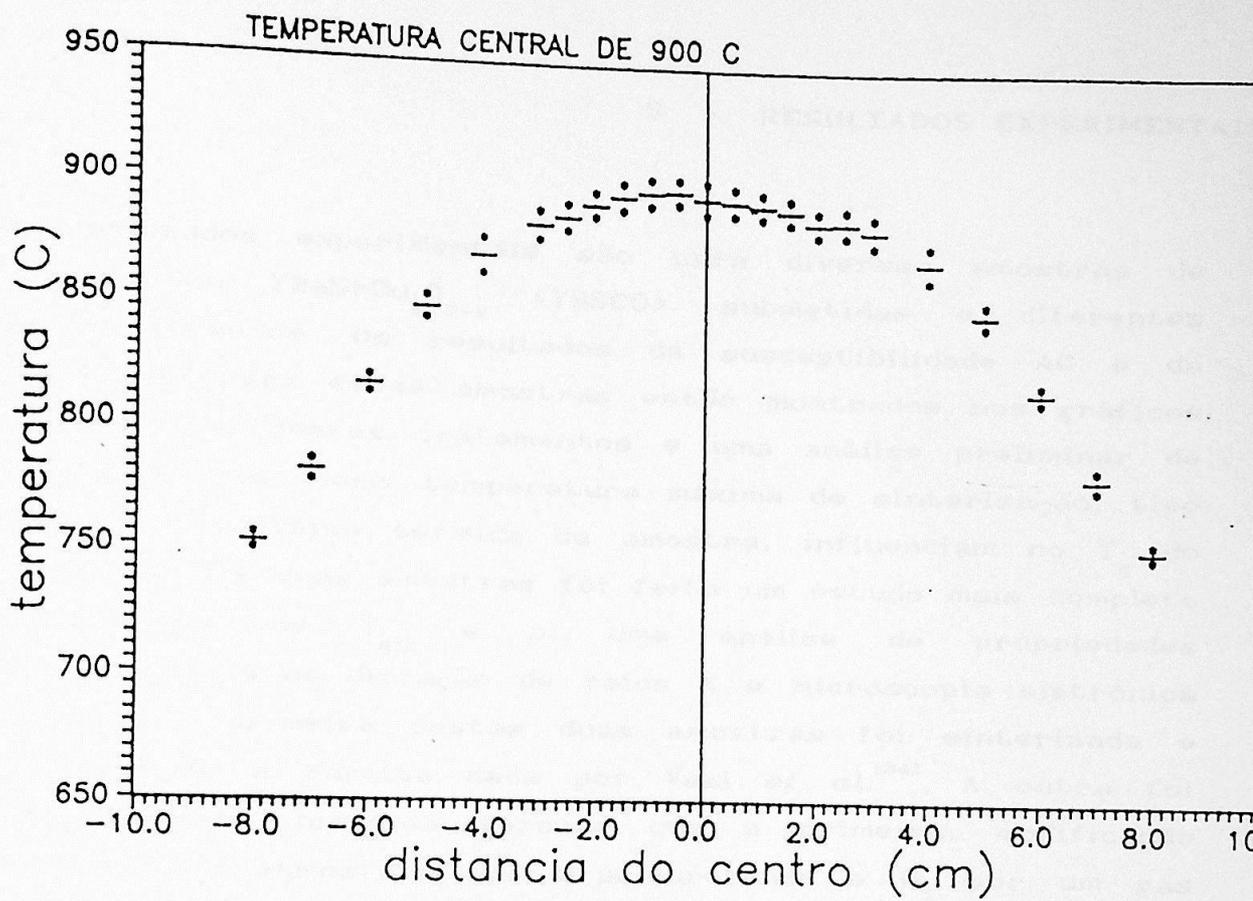


Fig.4.3. - Perfil de temperatura do forno a 900°C.

5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais são para diversas amostras de igual composição, $\text{YBaSrCu}_9\text{O}_{7-x}$ (YBSCO), submetidas a diferentes tratamentos térmicos. Os resultados de susceptibilidade AC e da resistividade DC para estas amostras estão mostrados nos gráficos abaixo. O objetivo destes tratamentos é uma análise preliminar de como certos fatores, como temperatura máxima de sinterização, tipo de atmosfera e história térmica da amostra, influenciam no T_c do composto YBSCO. Em duas amostras foi feito um estudo mais completo que inclui, além de X_{AC} e ρ , uma análise de propriedades estruturais através de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A primeira destas duas amostras foi sinterizada e oxigenada segundo a receita dada por Veal et al.⁽²⁴⁾. A outra foi submetida à mesma história térmica que a primeira, modificando apenas o tipo de atmosfera, ou seja, trocando o O_2 por um gás inerte (N_2) em algumas etapas do processo. Mais especificamente, esta segunda amostra é colocada em uma atmosfera inerte acima de sua temperatura de transição tetragonal-ortorrômbica (T/O) e a uma atmosfera de O_2 abaixo da temperatura de transição T/O, trilhando a idéia exposta no capítulo da motivação teórica.

As amostras foram feitas com Y_2O_3 (99,9%), SrCO_3 (99%), BaCO_3 (99,7%) e CuO (99,6%) secados e misturados na estequiometria correta. Os béqueres que continham os compostos foram submetidos a ultra-som para que se desgarrasse completamente o pó de suas paredes de vidro. A mistura foi, então, moída em almofariz de ágata durante cerca de 1/2 hora. As pastilhas cilíndricas, de 7mm de raio e 1,5-2g, foram obtidas sob pressão de 9×10^5 MPa. Para sinterização utilizou-se "berços" de Al_2O_3 , de 99% de pureza

nominal, fabricadas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT).

Daremos agora o tratamento termico especifico de cada amostra.

Tratamentos Térmicos

YBSCO 1

- a) calcinado em pó a 910°C por 18h.
- b) sinterizado em N_2 a 1100°C por 4h.
- c) oxidado no ar a 800°C por 12h, 700°C por 1h, 600°C por 1h, 500°C por 1h, 400°C por 1h, 300°C por 1h, 200°C por 1h, 100°C por 1h.

YBSCO 2

- a) idem a YBSCO 1.
- b) sinterizado em N_2 a 980°C por 4h.
- c) idem a YBSCO 1.

YBSCO 3

- a) idem a YBSCO 1.
- b) sinterizado em O_2 a 980°C por 4h.
- c) idem a YBSCO 1.

YBSCO 4

- a) idem a YBSCO 1.
- b) sinterizado em N_2 a 1040°C por 4h e em O_2 na mesma temperatura por 1/2h.
- c) baixado lentamente até 380°C sob N_2 e, nesta temperatura, colocado O_2 por 60h.

YBSCO 5

- a) idem a YBSCO 1.
- b) sinterizado em O_2 a 1000°C por 4h, e retirado do forno nesta temperatura.

c) não oxigenado.

YBSCO 6

a) idem a YBSCO 1.

b) sinterizado em N_2 a $1080^\circ C$ por 6h, $1040^\circ C$ por 1h, $1030^\circ C$ por 1/2h, $1010^\circ C$ por 1h, $985^\circ C$ por 2h, resfriado no forno sob fluxo de N_2 .

c) oxidado em O_2 a $270^\circ C$ por 67h.

YBSCO 7

a) calcinado em pó a $900^\circ C$ por 17h, a $910^\circ C$ por 17h e a $920^\circ C$ por 22h.

b) sinterizado em N_2 a $1025^\circ C$ por 1h e a $950^\circ C$ por 42h.

c) oxidado em O_2 a $350^\circ C$ por 35h.

YBSCO 8

a) idem a YBSCO 7.

b) idem a YBSCO 7.

c) oxidado no ar a $350^\circ C$ por 35h.

YBSCO 8B

a) idem a YBSCO 8.

b) idem a YBSCO 8.

c) idem a YBSCO 8.

d) oxidação adicional no ar a $450^\circ C$ por 10h.

YBSCO 9 (mesmo tratamento de Veal *et al.*⁽³⁴⁾).

a) não calcinado na forma de pó.

b) sinterizado em O_2 a $965^\circ C$ por 24h.

c) oxidado em O_2 a $710^\circ C$ por 24h e a $425^\circ C$ por 24h, e deixado resfriar no forno sob fluxo de O_2 .

YBSCO 10

a) idem a YBSCO 9.

b) sinterizado em N_2 a $965^\circ C$ por 24h.

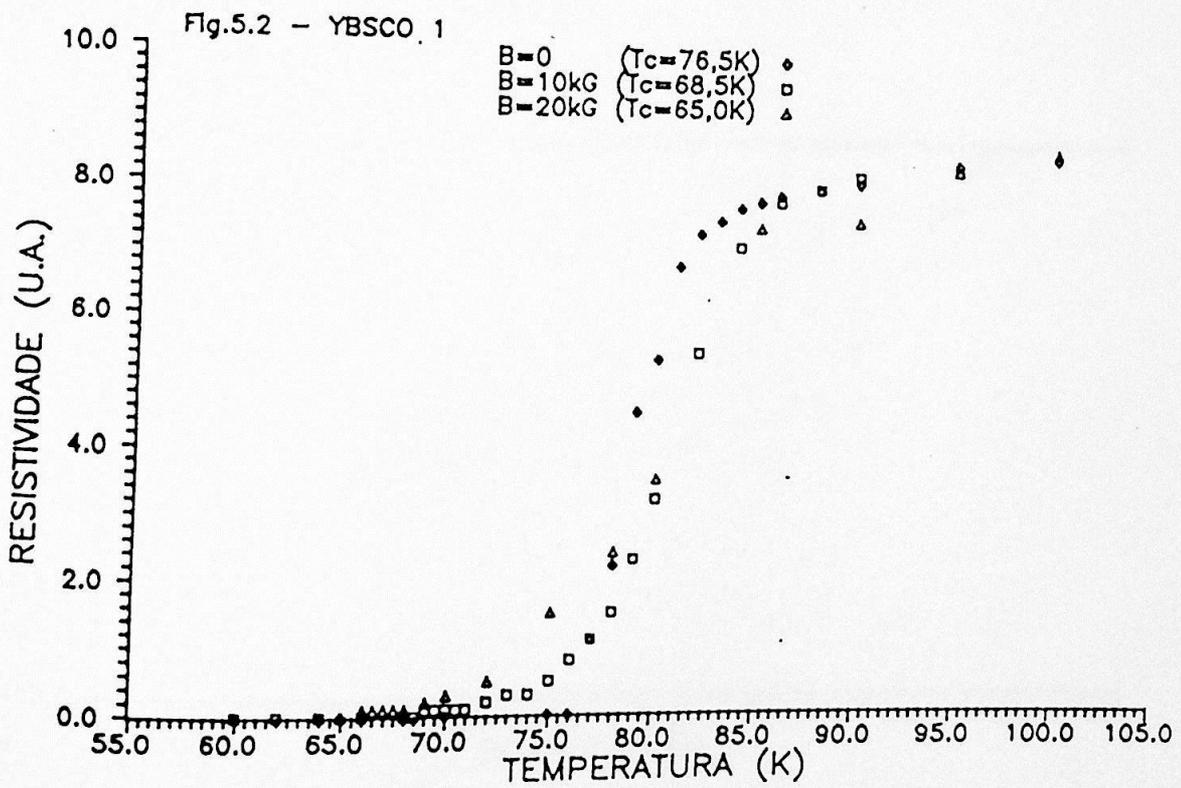
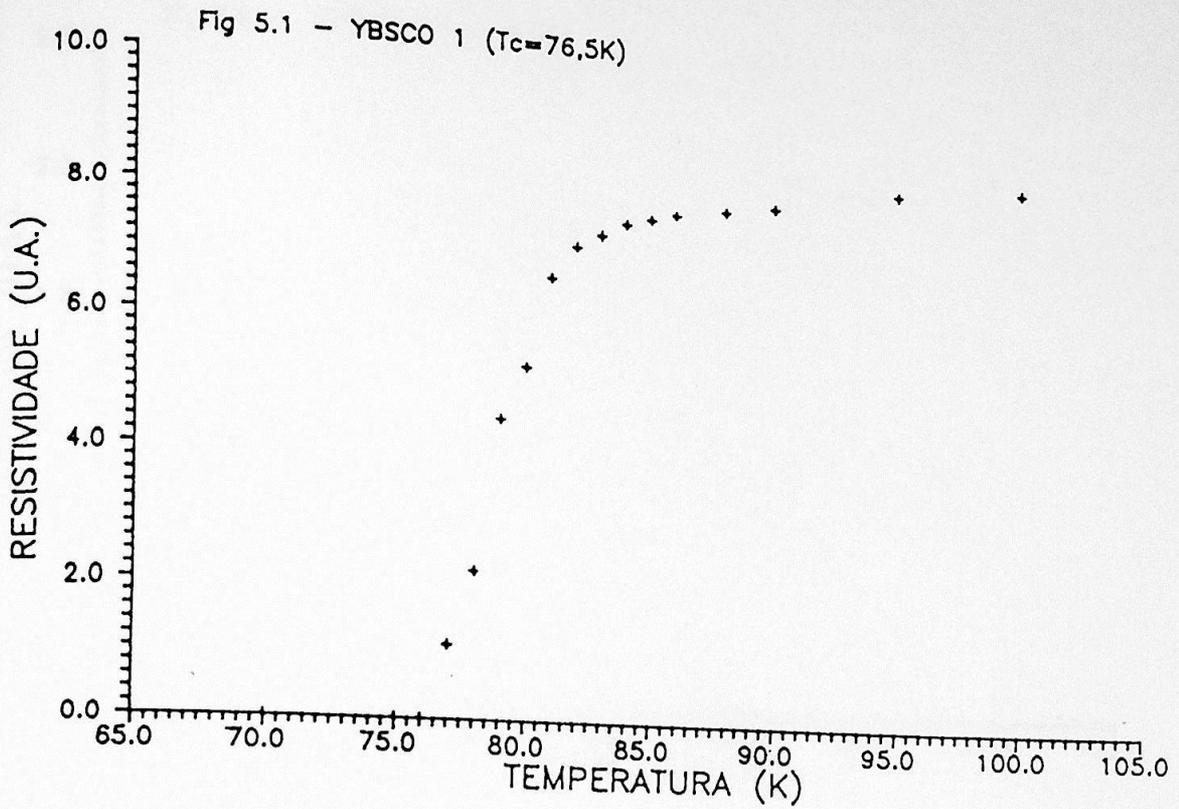
c) colocado em N_2 a $710^\circ C$ por 24h e em O_2 a $425^\circ C$ por 24h, e

deixado resfriar no forno sob fluxo de O_2 .

YBSCO 11

- a) idem a YBSCO 9.
- b) sinterizado em N_2 a $965^{\circ}C$ por 22h e em O_2 na mesma temperatura por 2h.
- c) idem a YBSCO 10.

A seguir apresentamos os gráficos de ρ e X_{AC} destas amostras.



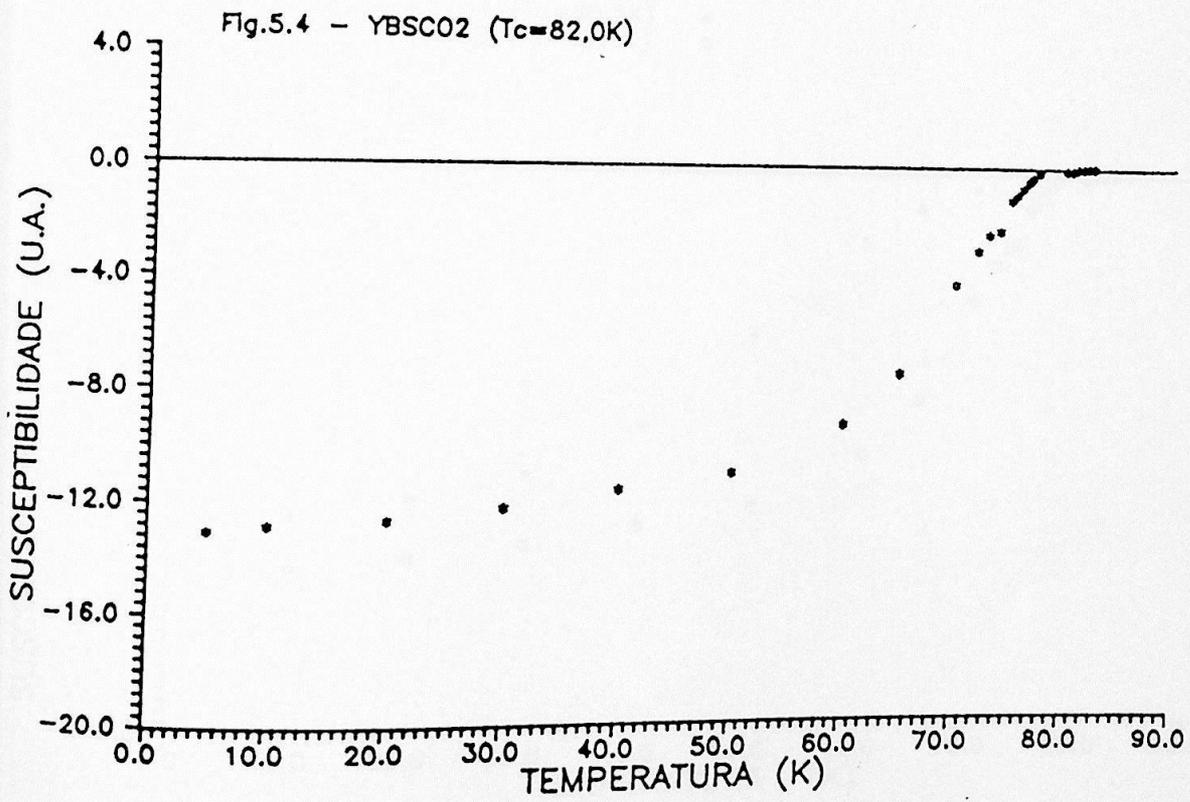
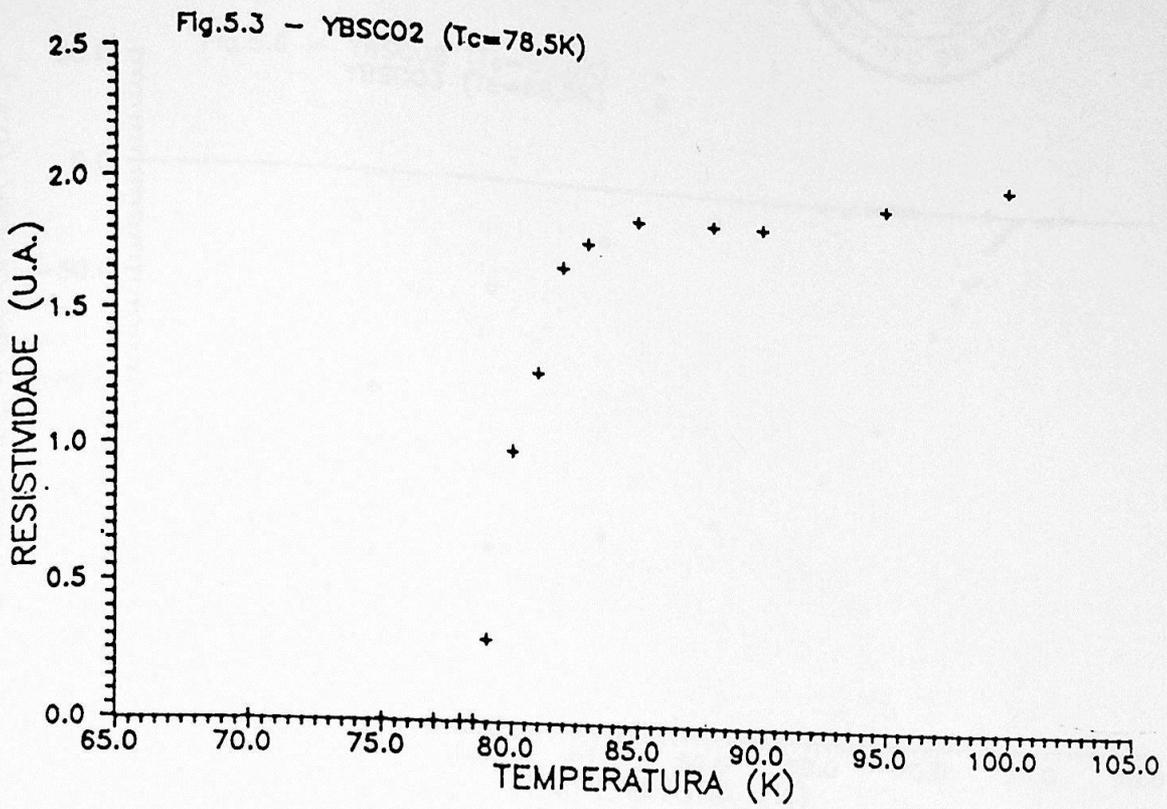




Fig.5.6 - YBSC02 ($T_c=82,0K$)
YBSC03 ($T_c=66,5K$)

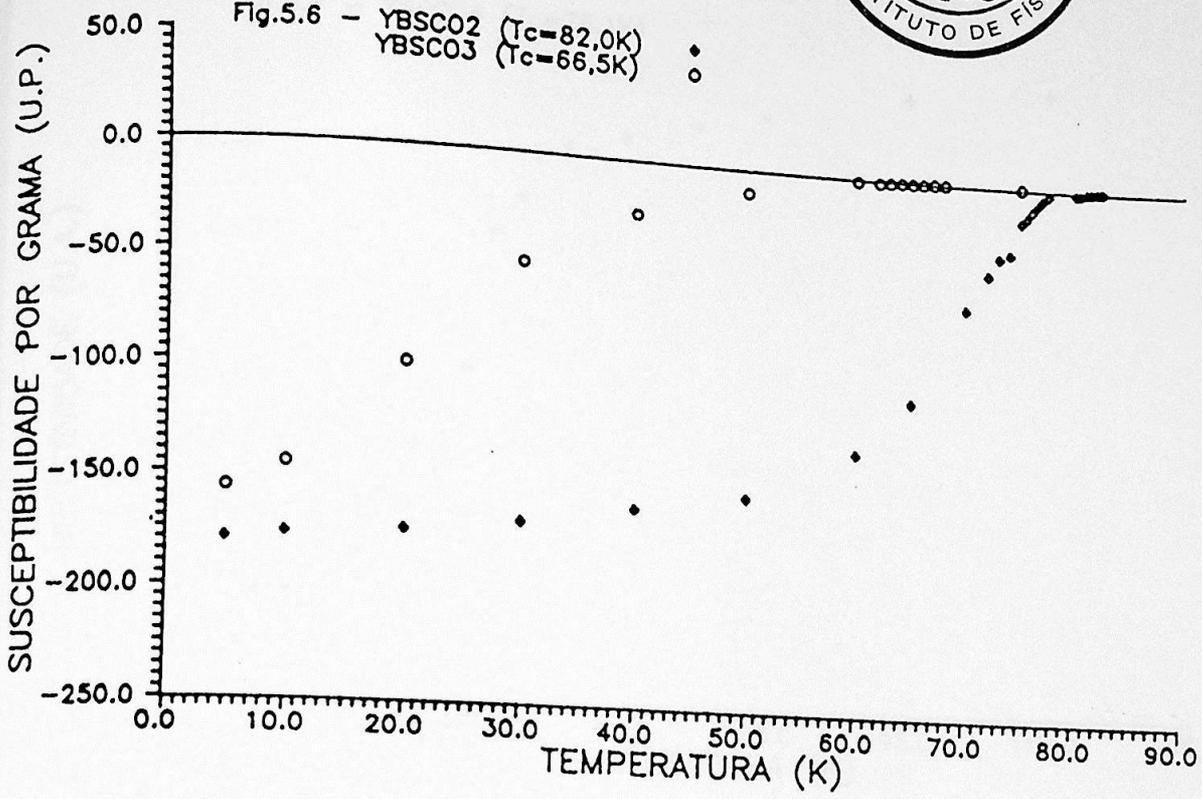
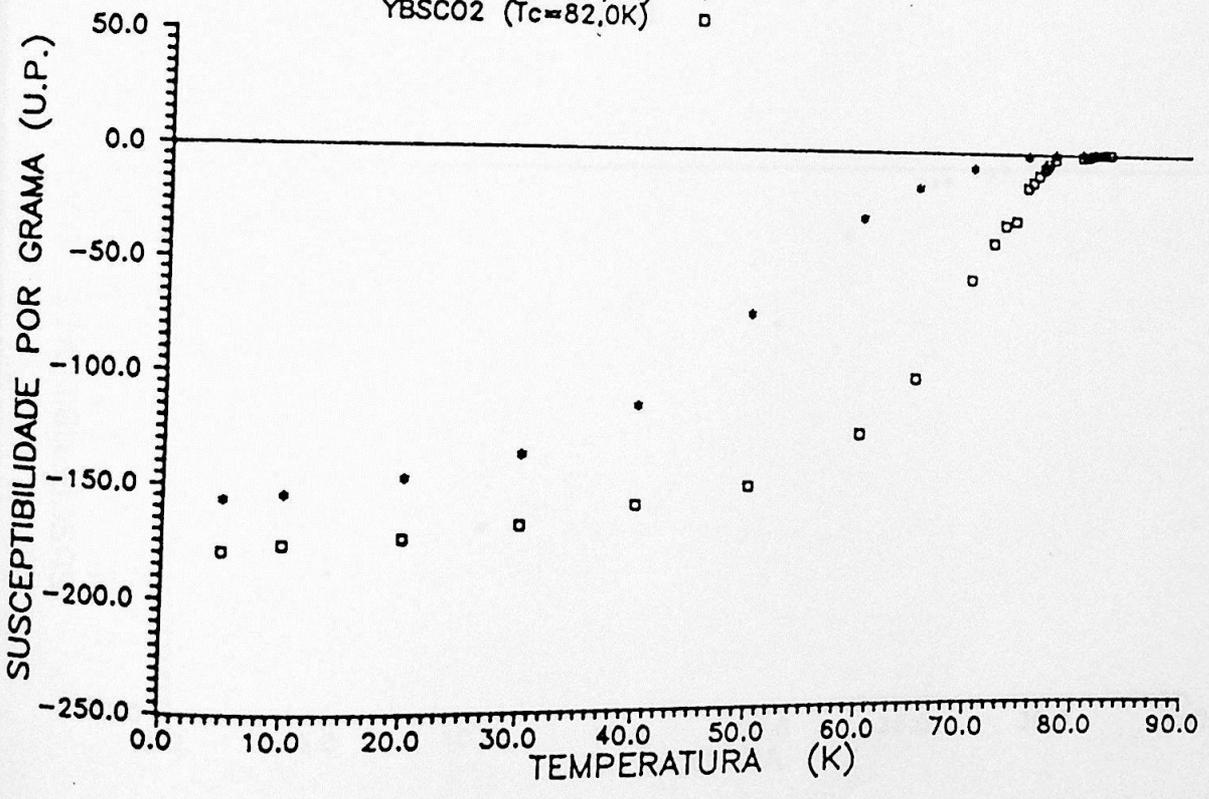
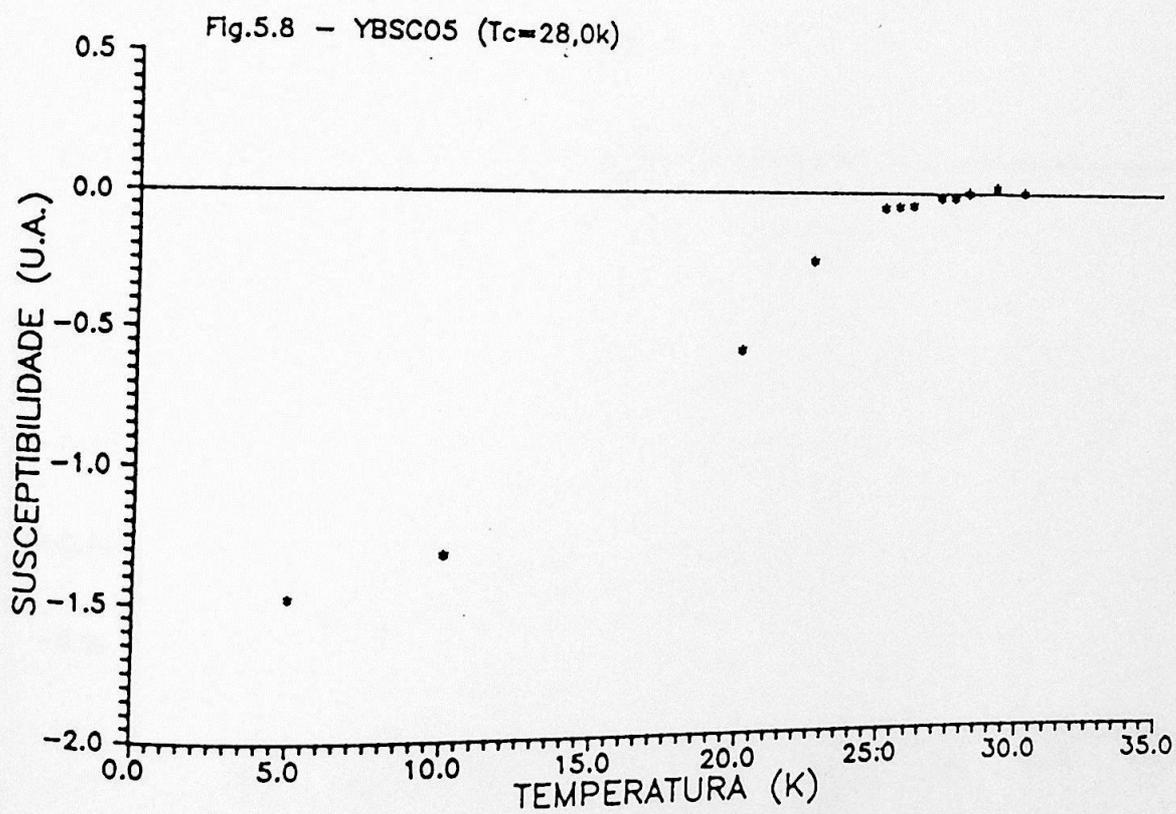
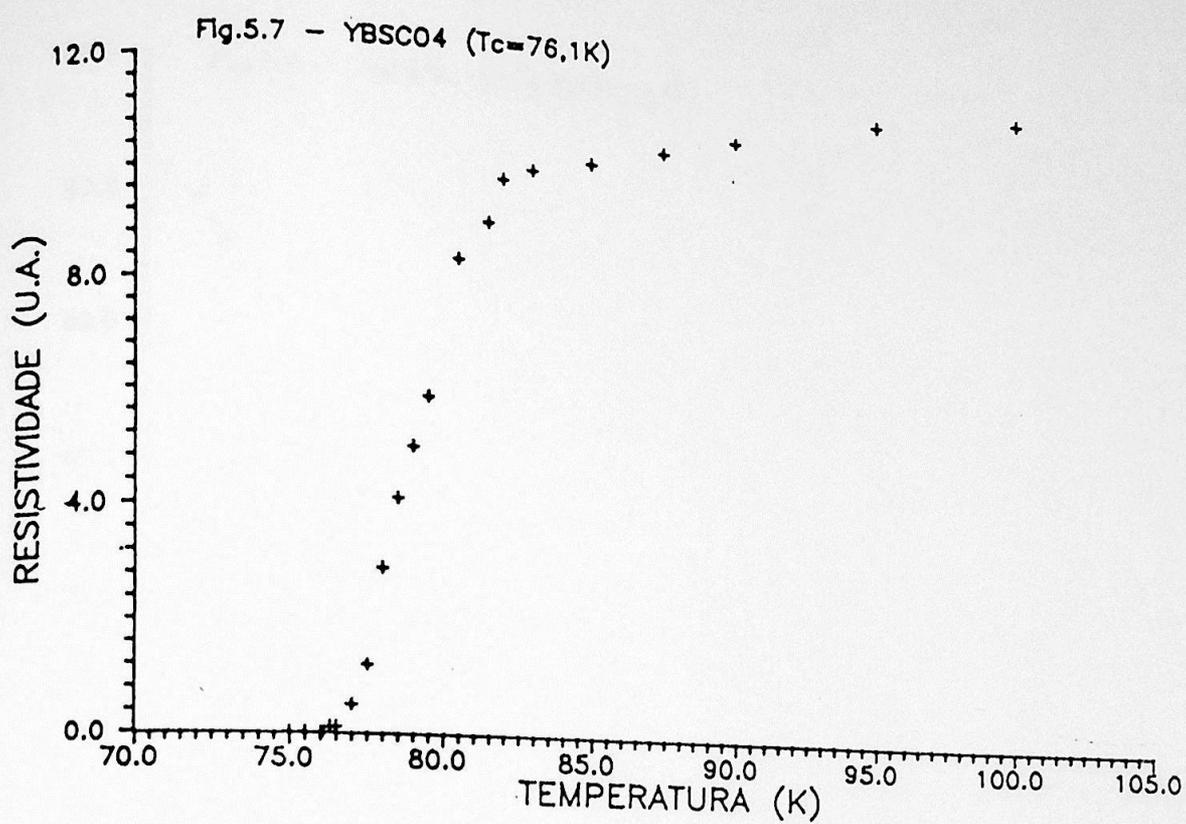


Fig.5.5 - YBSC01 ($T_c=80,5K$)
YBSC02 ($T_c=82,0K$)





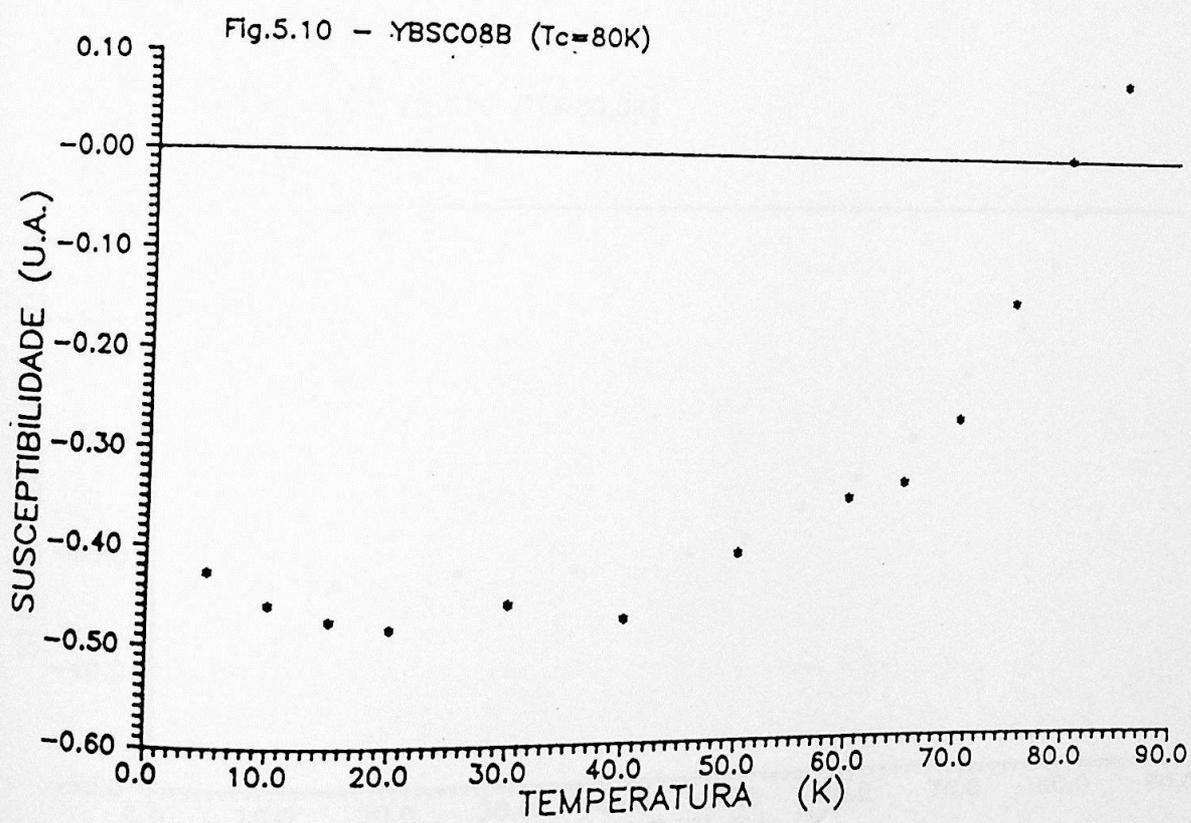
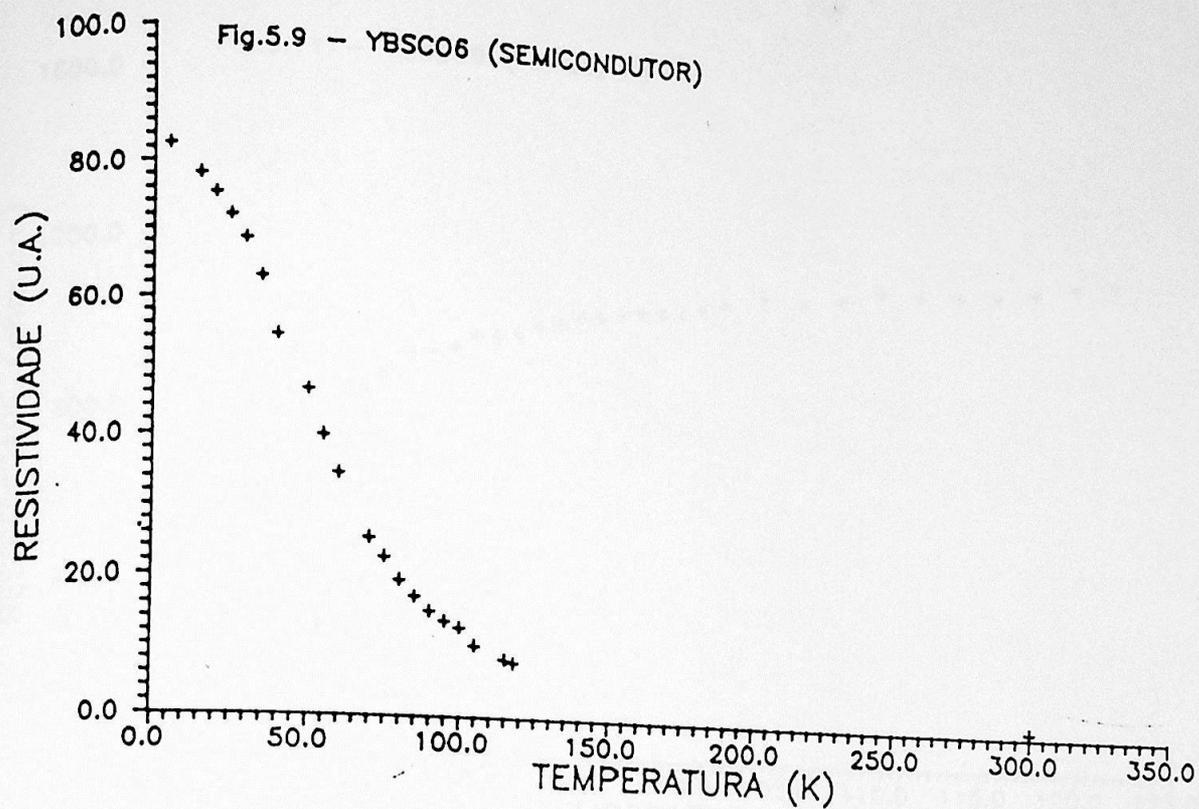


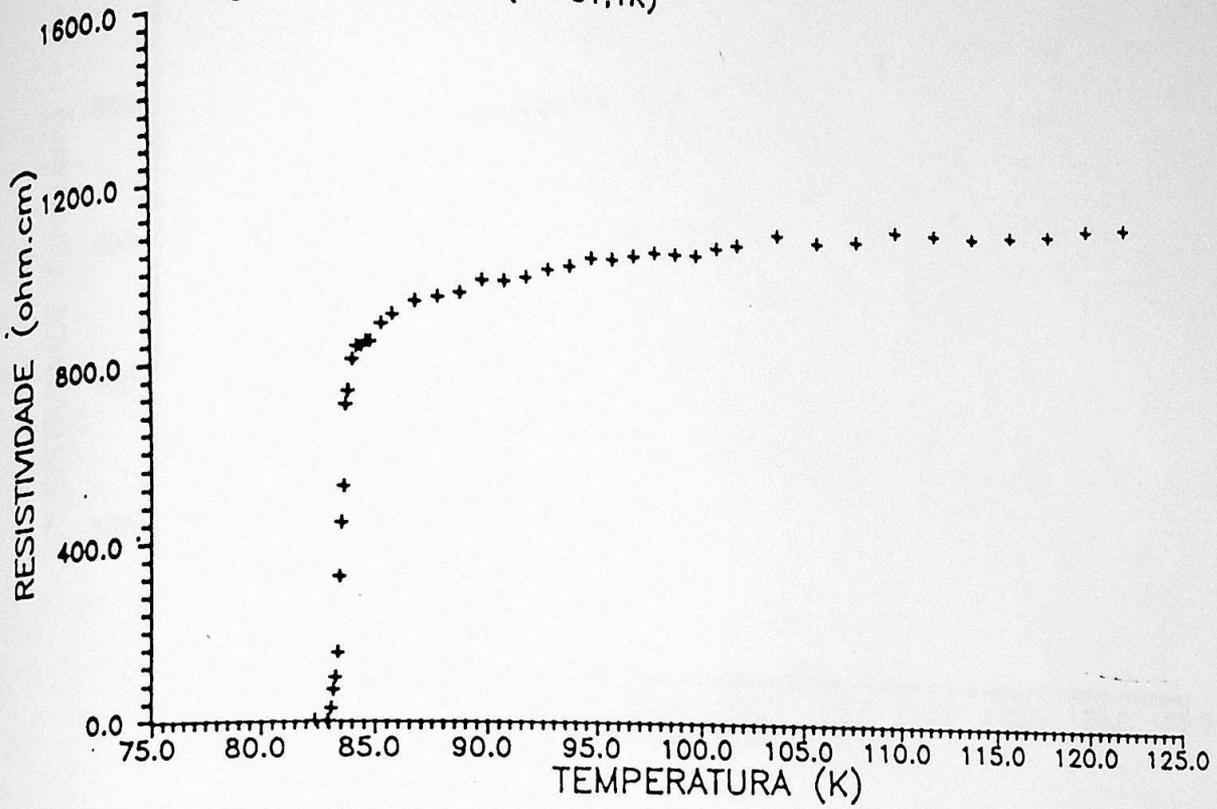
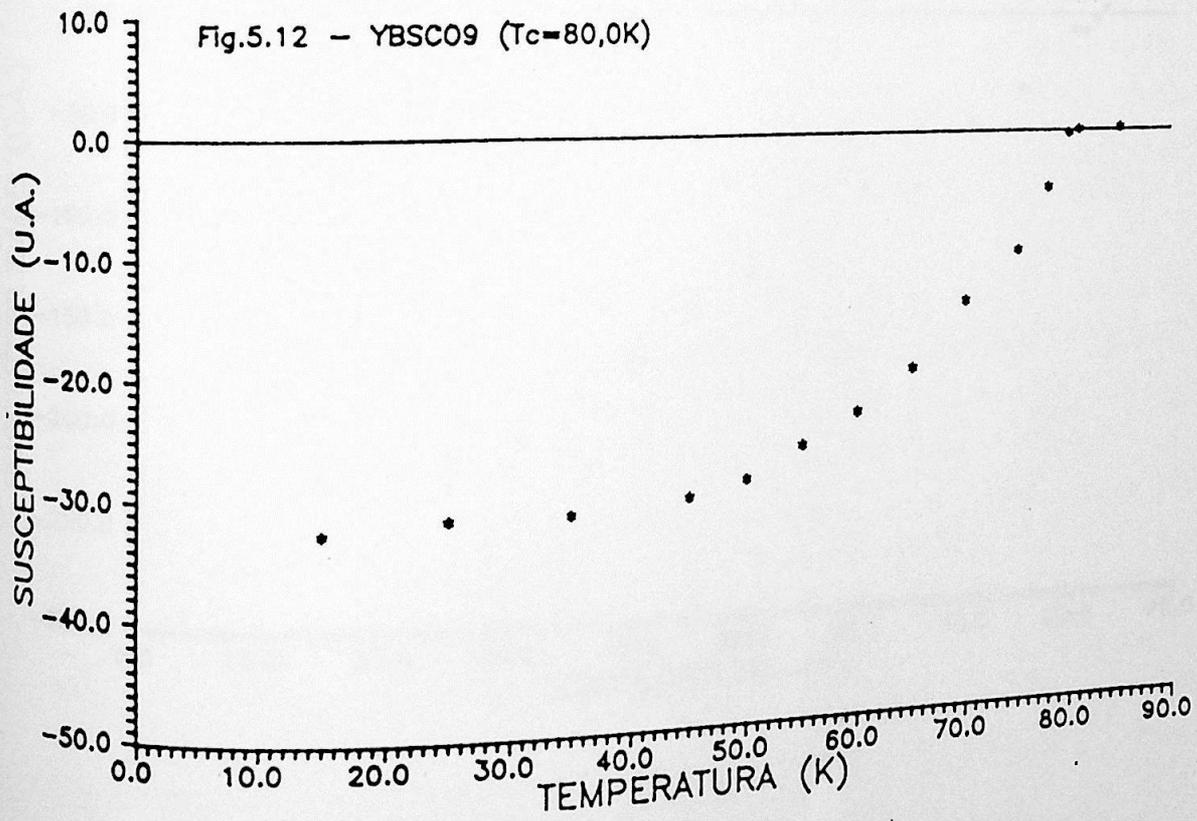
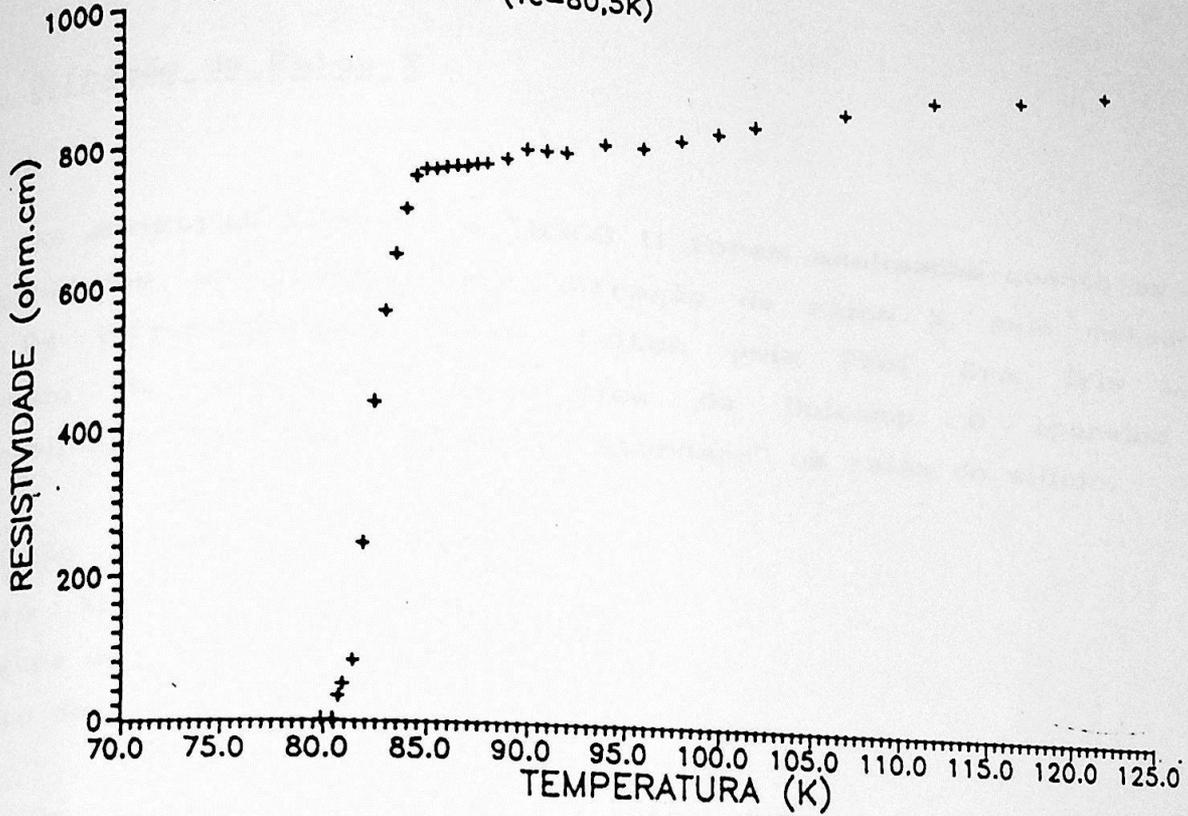
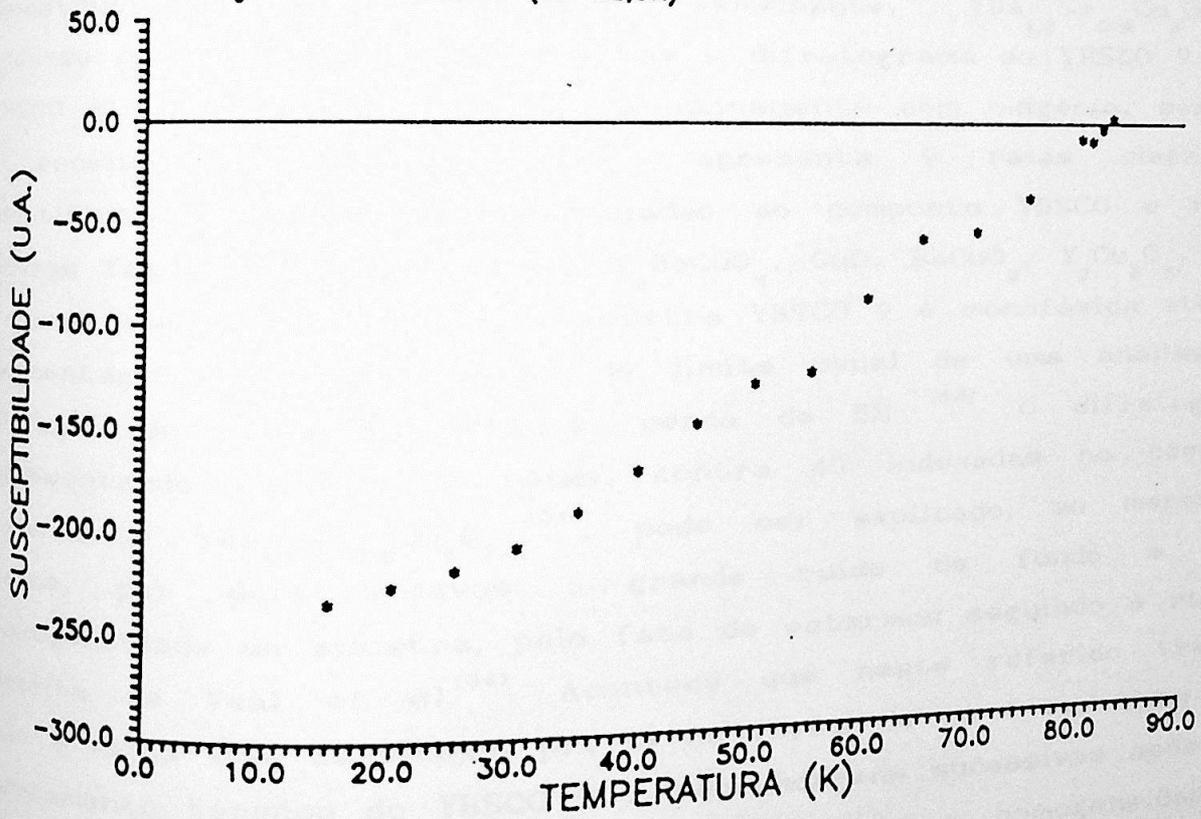
Fig.5.11 - YBSC09 ($T_c=81,1K$)Fig.5.12 - YBSC09 ($T_c=80,0K$)

Fig.5.13 - YBCO11 ($T_c=80,5K$)Fig.5.14 - YBCO11 ($T_c=82,5K$)

Difração de Raios X

As amostras YBCO 9 e YBCO 11 foram analisadas quanto às suas propriedades estruturais por difração de raios X, pelo método do pó. Os difratogramas foram feitos pela Prof. Dra. Iris L. de Torriani do Instituto de Física da Unicamp. O aparelho foi pré-calibrado utilizando-se como "standard" as raias do silício.

Radiação : $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542\text{\AA}$

Filtro : Ni

Largura do passo : 0,02 graus

Tempo de passo : 2,0 seg

Os índices de Müller associados a cada raia foram identificados pelos valores tabelados para um composto monofásico isoestrutural de composição semelhante, $\text{YBa}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$ ⁽⁵¹⁾. Pode-se observar a diferença entre o difratograma do YBCO 9 e do YBCO 11. O primeiro, tratado exclusivamente com oxigênio, seguindo a receita de Veal et al. ⁽²⁴⁾, apresenta 9 raias claramente identificáveis, todas elas associadas ao composto YBCO e não a outras fases espúrias (como Y_2BaCuO_5 , CuO , BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, etc.). Pode-se concluir então que a amostra YBCO 9 é monofásica até uma porcentagem um pouco acima do limite usual de uma análise por difração de raios X, isto é, cerca de 5% ⁽⁵²⁾. O difratograma, apresentando somente 9 raias, contra 40 indexadas no composto semelhante $\text{YBa}_{1,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_{7-x}$ ⁽⁵¹⁾, pode ser explicado, ao menos em parte, por dois motivos : grande ruído de fundo e baixa homogeneidade da amostra, pelo fato de estarmos seguindo à risca a receita de Veal et al. ⁽²⁴⁾. Acontece que neste referido trabalho não é feita uma calcinação prévia na forma de pó (ver item a do tratamento térmico do YBCO 9), nem moagens sucessivas após cada sinterização, o que provavelmente aumentaria a homogeneidade da amostra. De fato, Goretta et al. ⁽⁵³⁾ conseguiram $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

monofásico após sucessivas moagens. A técnica usada para análise das amostras foi DTA (Differential Thermal Analysis) que se revelou muito mais sensível para a detecção de outras fases que a difração de raios X. Isto é, eles encontraram amostras que eram monofásicas por raios X e não eram por DTA. Talvez o YBSCO 9 seja também monofásico por difração de raios X mas não por uma técnica mais precisa, como o DTA. Logo, diversas moagens poderia aprimorar o grau de homogeneização e resultar num difratograma com maior número de raios. O nosso difratograma guarda uma grande semelhança com o de Ihara *et al.*⁽⁵⁶⁾, que também trabalhou com o YBSCO.

Por sua vez, o YBSCO 11, tratado com N_2 e O_2 , apresenta, como pode ser visto na figura, um difratograma com apenas a raia mais intensa claramente identificável. Isto pode ser resultado da presença de outras fases, cristalinas ou no estado amorfo⁽⁵⁴⁾, que diminuem a proporção de YBSCO (ortorrômbico ou tetragonal). Estas fases espúrias podem advir da baixa estabilidade termodinâmica da estrutura do YBSCO quando a pressão parcial do oxigênio é pequena. De fato, experiências realizadas com o $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ mostram⁽⁵⁴⁾ que esta estrutura não é estável e coexiste com outras fases quando $x > 0,95$. Isto é obtido em um tratamento termico com baixa pressão parcial de oxigênio.

A seguir apresentamos os difratogramas do YBSCO 9 e do YBSCO 11.

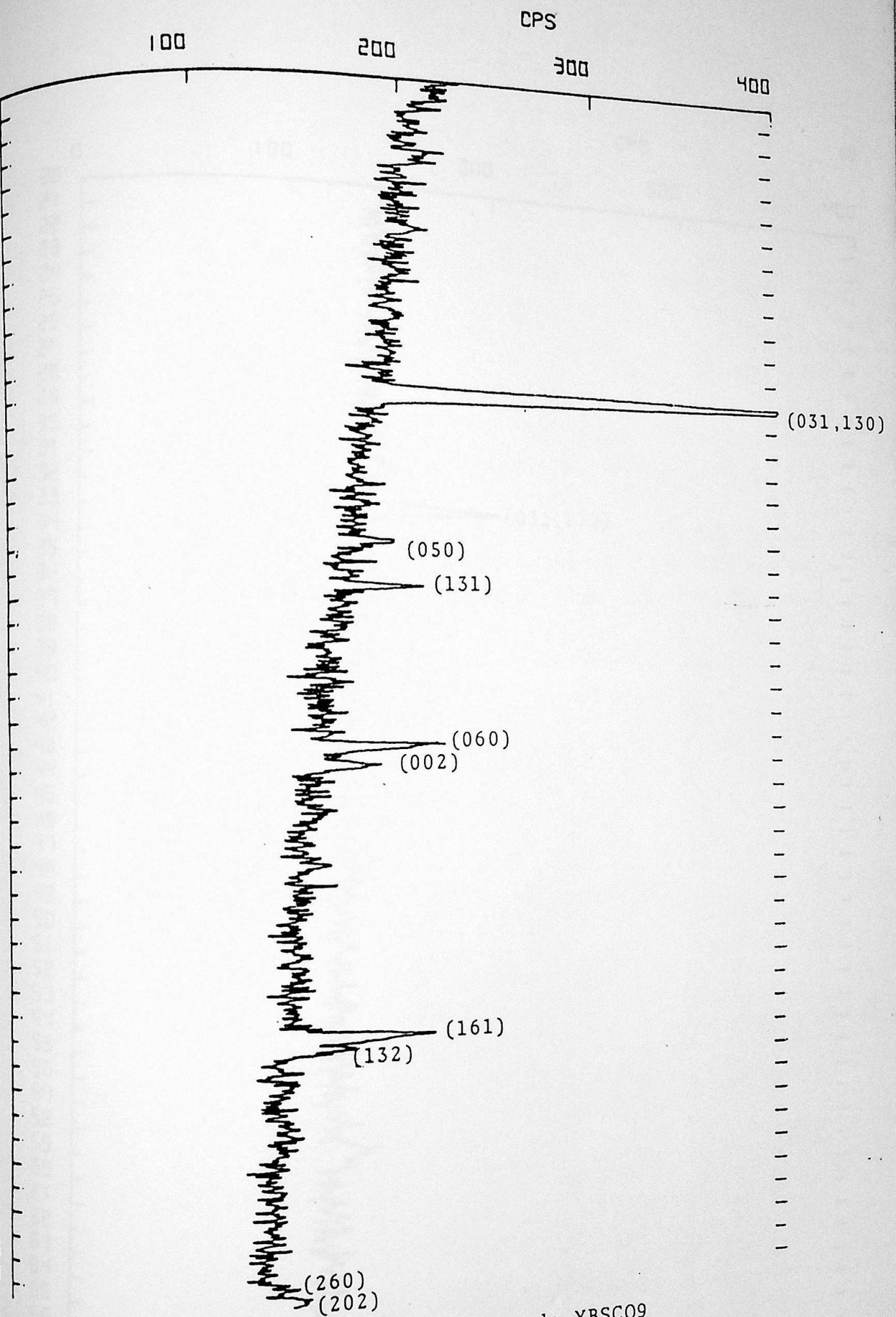


Fig.5.15 - Difratograma do YBCO9

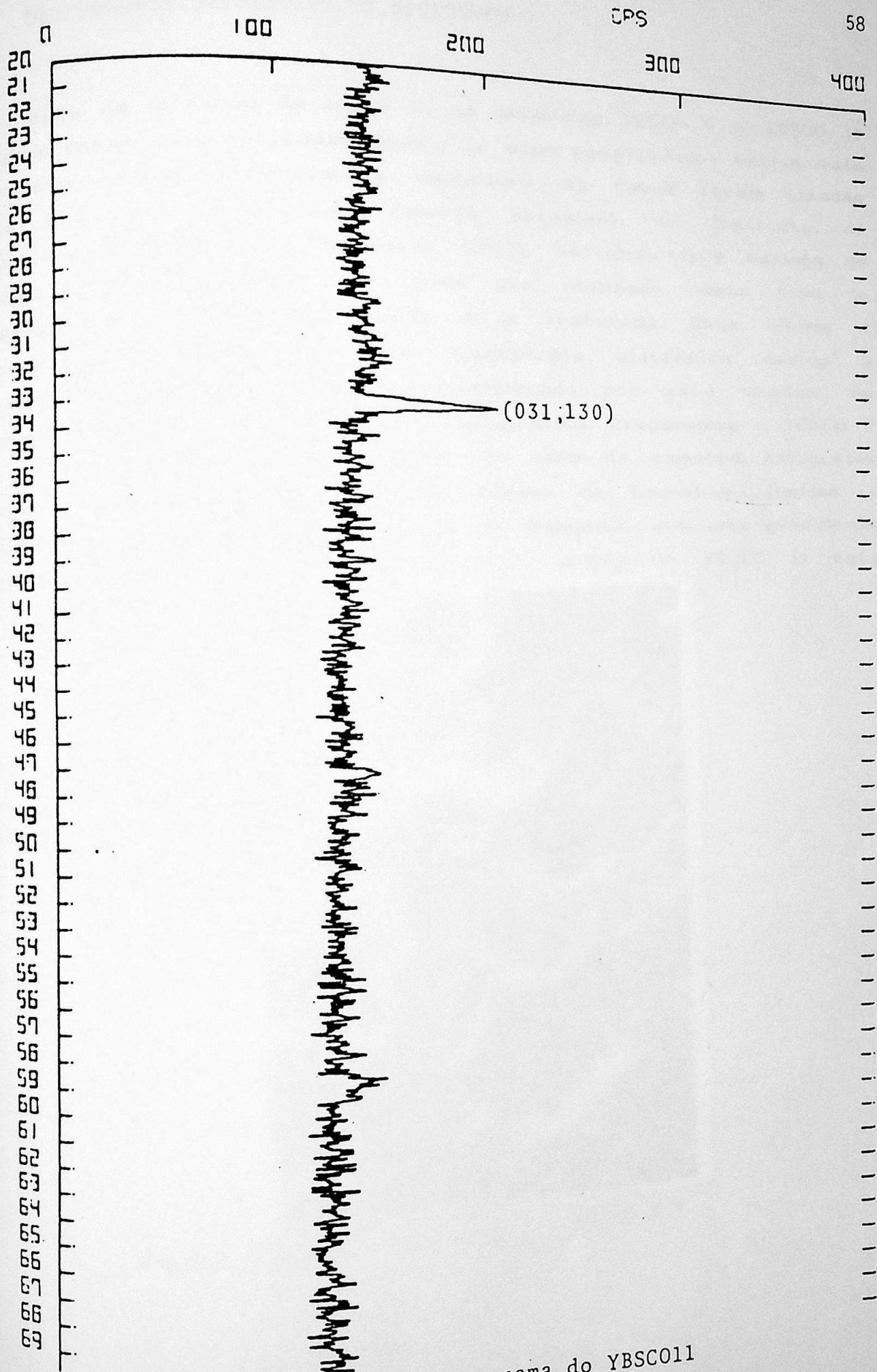


Fig. 5.16 - Difratoograma do YBSC011

Microscopia Eletrônica de Varredura

Alem da difração de raios X, as amostras YBSCO 9 e YBSCO 11 também foram caracterizadas quanto às suas propriedades estruturais por microscopia eletrônica de varredura. As fotos foram tiradas pela Dra. Ana Helena de Almeida Bressiani, do Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN). Há dois tipos básicos de preparação de amostras que pode ser utilizado neste tipo de microscopia : a amostra polida e a fraturada. Esta última é particularmente adequada para microscopia eletrônica devido à grande profundidade de foco proporcionado por esta técnica, ao contrário da microscopia óptica metalográfica. Preparamos o YBSCO 9 e o YBSCO 11 das duas maneiras. No caso da amostra polida, elas foram embutidas a quente numa resina de baquelite, lixadas e polidas com feltros contendo grãos de diamante, até uma granulação mínima de $1\mu\text{m}$. A foto da superfície polida do YBSCO 11 está mostrada abaixo.



Fig.5.17 - Superfície do YBSCO 11 (1500 X).

As superfícies polidas do YBSCO 9 e YBSCO 11 também foram observadas, com um aumento de 1000X, em um microscópio óptico metalográfico. Não havia diferenças significativas entre elas.

Já as amostras fraturadas (ver fig. 5.18) mostram grandes diferenças, evidenciando que o fato de se fazer um tratamento térmico exclusivamente com O_2 , ou com N_2 e O_2 , altera as propriedades estruturais destas amostras.

O YBSCO 9, tratado exclusivamente com O_2 , apresenta uma fratura mais tipicamente intercrystalina do que a do YBSCO 11, que é intracrystalina. A porosidade desta última amostra é também menor que a do YBSCO 9. Ainda que não seja explícito, parece que o YBSCO 11 entrou no processo de fusão como se pode ver pelos cantos arredondados contra as arestas bem definidas do YBSCO 9. Isto demonstra que o acréscimo da pressão parcial de oxigênio modifica as condições termodinâmicas, inibindo o aparecimento duma fase líquida.



Fig.5.18 - Fratura do YBCO 9 (esquerda) e do YBCO 11 (direita)
(1500 X).

6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÃO

O objetivo de nosso trabalho é um estudo do $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBSCO). Este composto até agora só tinha sido analisado quando submetido a um tratamento com oxigênio. Aqui, pela primeira vez, o YBSCO foi tratado com N_2 e O_2 . A justificativa de se usar este tipo de atmosfera provem de uma analogia que fizemos com o $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Este sistema, quando submetido a um tratamento térmico exclusivamente com oxigênio, apresenta resistividade nula somente abaixo de 80K. Já quando tratado com N_2 e O_2 a transição para o estado de $\rho = 0$ ocorre a 93K. A razão para este incremento em T_c é advinda de dois fatores:

- ordenamento das vacâncias de oxigênio no plano da cadeia O-Cu-O, que só acontece se a oxigenação ocorre abaixo da temperatura de transição tetragonal-ortorrômbica (T/O), que para o $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é a 340°C. Acima desta temperatura usa-se N_2 .

- o tratamento com N_2 inibe a substituição do Ba pelo La, que acabaria por formar uma solução sólida desordenada na composição $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_{2-y}\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$.

Devido ao fato da razão dos raios iônicos do La para o Ba ser muito semelhante a razão do Y pelo Sr e de que a transição T/O ocorrer também a uma baixa temperatura no YBSCO, estabelecemos a analogia entre este composto e o $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

O estudo do YBSCO também tem seu interesse por ser um composto isoestrutural ao $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ onde se muda a distância entre os planos de Cu-O, separados pelo Ba.

Vamos falar, inicialmente, sobre o YBSCO 9 (tratado somente

com O_2) e o YBSCO 11 (tratado com N_2 e O_2) onde foi aplicado diretamente a idéia que acabamos de expor e que está detalhada no capítulo da motivação teórica.

Como se pode observar pela tabela abaixo não há mudanças significativas entre as temperaturas críticas do YBSCO 9 e do YBSCO 11. A temperatura de "onset" (definida como aquela em que a resistividade cai a 90% do valor que teria no comportamento linear) é exatamente a mesma em ambos os casos.

YBSCO	atmosfera	T_c (mag)	T_c ($\rho=0$)	T_c (10%)	T_c (med)	T_c (90%)	ΔT_c
9	O_2	80,0K	81,1K	83,3K	83,9K	84,5K	1,2K
11	$N_2 + O_2$	82,5K	80,5K	81,1K	82,8K	84,5K	3,4K

Em relação a esta tabela , a diferença fica por conta do alargamento da transição (definida como o intervalo de temperatura entre o T_c de "onset" e o T_c onde a resistividade é 10% da queda linear) do YBSCO 11. A temperatura onde se consegue resistividade nula também é menor para esta amostra. Curiosamente, em relação a transição magnética ocorre o inverso, sendo o T_c do YBSCO 11 superior ao YBSCO 9. Vale ainda ressaltar que, no YBSCO 9, onde seguimos o tratamento proposto por Veal *et al.*⁽³⁴⁾ obtivemos, como eles, uma transição bastante estreita (1,3K no caso de Veal *et al.* e 1,2K no nosso caso).

Provavelmente o mais importante a se concluir da invariância em T_c é termos uma certa evidência indireta de que o Y não substitui de uma maneira significativa o Sr nas suas posições na rede cristalina. Também houve uma certa confirmação do trabalho de Takeda *et al.*⁽³⁹⁾ no sentido de que as vacâncias de oxigênio na cadeia linear O-Cu-O estão de fato ordenadas já acima da temperatura de transição T/O (525°C no YBSCO).

Apesar da temperatura crítica no YBSCO 9 não se alterar muito em relação a do YBSCO 11, as propriedades estruturais sofrem

mudanças dignas de nota.

Como os difratogramas mostram, parece que a homogeneidade do YBSCO 9 é superior a do YBSCO 11. Uma causa possível para este fato seria a não estabilidade da estrutura cristalina quando esta é submetida a baixa pressão parcial de oxigênio em alta temperatura. Pode-se conjecturar isto, porque assim ocorre com o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ⁽⁵⁴⁾. O alargamento de ΔT_c no YBSCO 11 também é uma indicação da menor homogeneidade deste em relação ao YBSCO 9.

A microscopia eletrônica de varredura mostra-nos que as duas amostras são morfologicamente distintas. O tratamento a alta temperatura com N_2 parece ter um efeito semelhante a fazermos um tratamento a uma temperatura mais alta: surge a fase líquida, a porosidade é menor e, aparentemente, o tamanho dos grãos é maior.

Nesta dissertação também foi medido, pela primeira vez, como varia T_c com a aplicação de um campo magnético externo, no YBSCO. Para a amostra YBSCO 1 $T_c(\rho=0) = 76,5\text{K}$ e $T_c(\rho=0) = 65,0\text{K}$ num campo de 20kG, resultando numa queda de 11,5K.

Vamos analisar agora os gráficos de resistividade e susceptibilidade das outras amostras.

Comparando o YBSCO 1 e o YBSCO 2 (acompanhe pelos tratamentos térmicos, no capítulo de resultados experimentais), vemos que se a sinterização é efetuada a 1100°C ao invés de 980°C , ocorre uma redução em T_c de cerca de 2K, isto quando estamos trabalhando em atmosfera inerte.

Um resultado interessante aparece quando comparamos a susceptibilidade do YBSCO 2 e YBSCO 3. O gráfico comparativo de χ_{AC} demonstra o quanto pode-se alterar o T_c simplesmente alterando o tipo de atmosfera na sinterização. O tratamento térmico de ambos é exatamente o mesmo, excetuando-se que o YBSCO 2 é sinterizado a 980°C em N_2 e o YBSCO 3 a 980°C em O_2 . Todo o processo de oxigenação propriamente dito é idêntico. No entanto, o YBSCO 2 tem um $T_c(\text{mag}) = 82,0\text{K}$ contra um $T_c(\text{mag}) = 66,5\text{K}$ do YBSCO 3. Além disso, podemos ter uma idéia do efeito Meissner relativo dessas duas amostras, visto que elas tinham aproximadamente a mesma forma e, portanto, o mesmo fator de desmagnetização. E novamente percebemos uma diferença significativa, sendo que o efeito é bem

mais pronunciado no YBSCO 2 do que no YBSCO 3. - (O efeito Meissner absoluto, em porcentagem de fluxo expelido em relação a um indutância, pois pode levar a erros grosseiros⁽⁵⁵⁾).

Este aumento de 15,5K na temperatura de transição magnética quando a amostra é sinterizado em N_2 é um exemplo claro da utilidade do estudo de atmosferas inertes na síntese destes óxidos. A nossa idéia, expressada no capítulo da motivação teórica, envolve exatamente este tipo de estudo.

Pelo YBSCO 5 percebe-se que, em atmosfera de O_2 , mesmo a uma temperatura de sinterização tão alta quanto $1000^\circ C$, sem posterior oxigenação à temperaturas mais baixas, o composto apresenta supercondutividade com $T_c(mag) = 28,0K$. Pelos dados sobre as amostras que não são supercondutoras (as de número 6, 7, 8 e 10) algumas conclusões são plausíveis. Por exemplo, comparando-se o tratamento térmico do YBSCO 10 (não supercondutor) com o do YBSCO 11 (supercondutor), percebe-se que a única diferença é que o último permaneceu por 2h em O_2 , durante a sinterização a $965^\circ C$. Isto indica a importância da presença de atmosfera de oxigênio em alta temperatura. Observe que ambas as amostras são posteriormente submetidas a N_2 por 24h a $710^\circ C$. Isto deveria fazer com que o YBSCO 11 perdesse totalmente o oxigênio que eventualmente tivesse sido absorvido durante as 2h em O_2 a $965^\circ C$. Logo seria indiferente se a amostra é colocada em O_2 a $965^\circ C$ ou não. Na verdade, a diferença é crucial, como é evidente comparando o YBSCO 10 e YBSCO 11. Isto também ocorre para o sistema $LaBa_2Cu_9O_{7-x}$ no tratamento com N_2 e O_2 necessário para a elevação de T_c neste composto, no trabalho que serviu de inspiração para o nosso^(44,45)

A explicação para este detalhe não é clara. Uma possibilidade seria que a estrutura é instável, em temperatura tão alta e em atmosfera inerte⁽⁵⁴⁾. Outra explicação seria que as possíveis vacâncias na posição O4 não são preenchidas, mesmo com a posterior oxigenação a baixas temperaturas, a $425^\circ C$.

A oxigenação em alta temperatura também parece ser necessária para o YBSCO 6, 7 e 8. Estas amostras não são supercondutoras até 4,2K provavelmente pelo motivo exposto acima (ausência de oxigênio

em alta temperatura) ou porque é difícil se oxigenar em temperaturas tão baixas quanto 270°C para o YBSCO 6 e 350°C para o YBSCO 7 e 8.

Em resumo, foi feito o tratamento térmico do $\text{YBaSrCu}_3\text{O}_{7-x}$ em atmosfera de N_2 e O_2 com o intuito de saber se há uma solução sólida desordenada neste composto e se as vacâncias de oxigênio na cadeia O-Cu-O estão desordenadas. Obteve-se possíveis evidências indiretas de que tanto um quanto o outro não ocorre, devido a uma não mudança significativa na temperatura de transição.

REFERÊNCIAS

- 1 - B. K. Chakraverthy, *J. Phys.*, **40**, L99 (1979).
- 2 - K. H. M. Höck, H. Thomas et al., *Helv. Phys. Acta.* **56**, 237 (1983).
- 3 - C. Michel, L. Er-Rakho e B. Raveau, *Mat. Res. Bull.*, **20**, 667 (1985).
- 4 - J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Z. Phys.*, **B64**, 189 (1986).
- 5 - J. G. Bednorz, M. Takashige e K. A. Müller, *Europhys Lett.* **3**, 379 (1987).
- 6 - C. Michel e B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.*, **21**, 407 (1984).
- 7 - R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg e E. A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 408 (1987).
- 8 - J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull e T. H. Geballe, *Science*, **235**, 1373 (1987).
- 9 - C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang e Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 405 (1987).
- 10 - M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang e C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).

- 11 - K. A. Müller e J. G. Bednorz, *La Recherche*, 19, 53 (1988).
- 12 - J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Rev. Mod. Phys.*, 60, 585 (1988).
- 13 - C. E. Gough, M. S. Colclough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell e S. Sutton, *Nature*, 326, 855 (1987).
- 14 - J. Niemeyer, M. R. Dietrich e C. Politis, *Z. Phys.*, B67, 155 (1987).
- 15 - M. S. Droichi, Dissertação de Mestrado, IFUSP (1983).
- 16 - A. Khurana, *Phys. Today*, março, 17 (1989).
- 17 - A. Yamagishi, H. Fuke, K. Sugiyama, M. Date, Y. Tajima, M. Hikita, T. Ishii, A. Katsui, Y. Hidaka, T. Iwata e S. Tsurumi, *Physica C*, 153-155, 1459 (1988).
- 18 - H. F. C. Hoovers, P. J. M. van Bentum, L. E. C. van de Leemput, H. van Kempen, A. J. G. Schellingerhout e D. van der Marel, *Physica C*, 152, 105 (1988).
- 19 - G. A. Thomas, J. Orenstein, D. H. Rapkine, M. Capizzi, A. J. Millis, R. N. Bhatt, L. F. Scheemeyer e J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, 61, 1313 (1988).
- 20 - T. M. Rice, *Nature*, 337, 686 (1989).
- 21 - I. Furo, A. Jánossy, L. Mihály, P. Bánki, I. Pócsik e I. Bakonyi, *Phys. Rev.*, B36, 5690 (1987).
- 23 - T. Brückel, H. Capellmann, W. Just, O. Schärpf, S.

- Kemmler-Sack, R. Kiemel e W. Schaefer, *Europhys. Lett.*, 4, 1189 (1987).
- 24 - V. L. Ginzburg, *Phys. Today*, março, 9 (1989).
- 25 - W. A. Little, *Science*, 242, 1390 (1988).
- 26 - Y. Iye, *Tech. Rep. of ISSP*, A, n 2057 (1988).
- 28 - D. C. Mattis, em "Chemistry of High-Temperature Superconductors II", editado por D. L. Nelson e T. F. George (American Chemical Society, 1988).
- 29 - R. L. Martin, A. R. Bishop e Z. Tesanovic, em "Chemistry of High-Temperature Superconductors II", editado por D. L. Nelson e T. F. George (American Chemical Society, 1988).
- 30 - S. Kurihara, *Phys. Rev.*, B39, 6600 (1989).
- 31 - J. B. Boyce, F. Bridges, T. Claeson e M. Nygren, *Phys. Rev.*, B39, 6555 (1989).
- 32 - R. D. Shannon e C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B25, 925 (1969).
- 33 - B. A. Richert e R. E. Allen, *Phys. Rev.*, B37, 7496 (1988).
- 34 - B. W. Veal, W. K. Kwok, A. Umezawa, G. W. Crabtree, J. D. Jorgensen, J. W. Downey, L. J. Nowicki, A. W. Mitchell, A. P. Paulikas e C. H. Sowers, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 279 (1987).
- 35 - M. Oda, T. Murakami, Y. Enomoto e M. Suzuki, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L804 (1987).

- 36 - M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. A. Higgins, B. H. Loo, D. H. Burns, A. Ibrahim, T. D. Rolin, F. Z. Chien e G. Y. Huang, *Physc. Rev.*, B37, 9765 (1988).
- 37 - J. M. Liang, L. Chang, H. M. Sung, P. T. Wu e L. J. Chen, *J. Appl. Phys.*, 64, 3593 (1988).
- 38 - A. Ourmazd, J. A. Rentschler, J. C. H. Spence, M. O'Keefe, R. J. Graham, D. W. Johnson Jr. e W. W. Rhodes, *Nature*, 327, 308 (1987).
- 39 - Y. Takeda, R. Kanno, O. Yamamoto, M. Takano, Z. Hiroi, Y. Bando, M. Shimada, H. Akinaga e K. Takita, *Physica C*, 157, 358 (1989).
- 40 - J. D. Jorgensen, H. Shaked, D. G. Hinks, B. Dabrowski, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, W. K. Kwok e L. H. Nunez, *Physica C*, 153-155, 578 (1988).
- 41 - A. Ono, T. Tanaka, H. Nozaki e Y. Ishizawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L1687 (1987).
- 42 - J. B. Goodenough, A. Manthiram, Y. Dai e A. Campion, *Supercond. Sci. Technol.*, 1, 187 (1988).
- 43 - C. U. Segre, B. Dabrowski, D. G. Hinhs, K. Zhang, J. D. Jorgensen, M. A. Beno e I. K. Schuller, *Nature*, 329, 227 (1987).
- 44 - S. G. Brass e M. H. Ghandehari, *Appl. Phys. Lett.*, 53, 2235 (1988).
- 45 - T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura e S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 1989 (1988).

- 46 - Y. Nakabayashi, Y. Kubo, T. Manako, J. Tabuchi, A. Ochi, K. Utsumi, H. Igarashi e M. Yonezawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, 27, L64 (1988).
- 47 - C. Nangung, J. T. S. Irvine, J. H. Binks e A. K. West, *Supercond. Sci. Technol.*, 1, 169 (1988).
- 48 - E. Maxwell, *Rev. Sci. Instrum.*, 36, 533 (1965).
- 49 - V. Bindilatti, Tese de Doutorado, IFUSP, 93 (1988).
- 50 - H. Verweij, *Sol. St. Comm.* 67, 109 (1988).
- 51 - *Powder Diffraction*, 4, 118 (1989).
- 52 - B. D. Cullity, " *Elements of X-ray Diffraction*". (Addison-Wesley, Reading, MA, 2.ed., 1978), p. 414.
- 53 - K. C. Goretta, Ira Bloom, Nan Chen, G. T. Goudey, M. C. Hash, G. Klassen, M. T. Lanagan, R. B. Poeppel, J. P. Singh, Douglu Shi, U. Balachandran, J. T. Dusek e D. W. Capone II, *Materials Lett.*, 7, 161 (1988).
- 54 - R. Bormann e J. Nölting, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 2148 (1989).
- 55 - R. A. Hein, *Phyc. Rev.*, B11, 7539 (1986).
- 56 - H. Ihara, N. Terada, M. Jo, M. Hirabayashi, M. Tokumoto, Y. Kimura, T. Matsubara e R. Sugise, *Jap. J. Appl. Phys.*, 26, L1413 (1987).