

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
COMPOSTOS $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

VINICIUS ALEGRETI MEZA

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3531 ex. 1

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

Renato de Figueiredo Jardim

Comissão Examinadora: Prof. Dr. Gerard F. Goya - IFUSP

Prof. Dr. Yakov V. Kopelevitch - UNICAMP

São Paulo

2001

Armando Corbani Ferraz
Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

537.623

M617p

M

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Meza, Vinícius Alegreti

Preparação e Caracterização de Compostos
 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. São Paulo, 2001.

Dissertação (Mestrado) - 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. Óxidos Supercondutores;
2. Terra-rara; 3. High-Tc; 4. Sol-gel;
5. Magnetismo.

USP/IF/SBI-033/2001

RESUMO

Amostras policristalinas de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ foram produzidas através de duas rotas diferentes: (i) mistura estequiométrica de óxidos e carbonatos de Pr, Ba e Cu; e (ii) através do método de precursores sol-gel. A investigação da cinética de formação destes compostos, feita através de medidas de difração de raios-X DRX, mostrou que a fase pretendida pode ser obtida através de tratamentos térmicos em temperaturas da ordem de 810 °C e em atmosfera inerte quando os materiais são provenientes de precursores sol-gel. Para tratamentos térmicos por intervalos de tempos da ordem de 50 h, o material obtido é de fase única, apresenta estrutura tetragonal, é altamente cristalino e com um parâmetro cristalográfico c robusto. Essas características sugerem que a possível ocupação de íons Pr^{+3} nos sítios de Ba^{+2} , e vice-versa, é inibida para este tipo de atmosfera. Tratamentos térmicos de oxigenação em temperaturas $300 \leq T \leq 400$ °C, promoveram a evolução do caráter ortorrômbico do material e a diminuição do parâmetro de rede c . Medidas de resistividade elétrica como função da temperatura mostraram comportamento do tipo semicondutor para todas as amostras oxigenadas. Medidas de magnetização $M(T)$ revelaram um comportamento paramagnético com uma forte contribuição do campo elétrico cristalino (CEF) para todos os materiais. Nenhuma evidência de supercondutividade pode ser observada em diversos materiais produzidos neste trabalho.

ABSTRACT

Polycrystalline samples of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ were obtained through two different routes: (i) stoichiometric mixture of oxides and carbonates of Pr, Ba and Cu; and (ii) sol-gel precursors. The kinetics of the phase formation of these compounds was accompanied by X-ray powder diffraction. It revealed that the desired phase is formed at sintering temperatures as high as 810 °C and under inert atmosphere only for materials obtained from a sol-gel precursor. Time intervals as long as 50 h are needed to guarantee single phase materials with both a tetragonal structure and a large lattice parameter c . These features suggest that the substitution of Pr^{+3} on Ba^{+2} site and vice-versa is inhibited in these compounds. Oxidation of the samples at temperatures ranging from 300 to 400 °C promote the orthorhombic character of the materials and result in a decrease of the lattice parameter c . Electrical resistivity measurements showed a semiconductor like behavior in all samples studied. Magnetization measurements revealed a paramagnetic like behavior with a strong contribution of the Crystalline Electric Field (CEF) in the compounds. Evidence of superconductivity has not been found in all samples studied.

Dedicatória

*Ao Nego, Lena e Nenê,
pelo apoio incondicional.*

Agradecimentos

Gostaria de expressar meus agradecimentos às pessoas que colaboraram para a concretização deste trabalho:

ao Dr. Renato de Figueiredo Jardim pela orientação e contribuição à minha formação profissional;

a MSc. Márcia Tsuyama Escote pelas valiosas contribuições em todas as atividades do laboratório, pelo incentivo e amizade sempre presentes;

aos colegas e amigos José Antonio Souza e Solange Andrade, pelo convívio e ajuda do cotidiano;

aos amigos Zé Cleriston, Fabinho, Fernando M. Rhen, Mário, Takara, Wilson e Túlio pelos momentos agradáveis do dia a dia;

ao Dr. Reginaldo Mucillo pelo uso das instalações do laboratório de materiais GCE, no IPEN e pelas medidas de análise termogravimétrica;

a Dra. Márcia Fantini e ao Sr. Antonio Carlos F. Silveira pelos difratogramas iniciais de raios-X;

ao Dr. Xavier Gratens, pelas simulações de CEF;

aos funcionários do IFUSP, Srs. Walter Soares de Lima, Carlos Alberto Barioni, Olímpio Ribeiro da Fonseca Neto, Eronides Alves de Almeida, Wagner Aparecido Braghin e José Teodósio da Silva pelo auxílio na área técnica;

as funcionárias do IFUSP Sras. Simone T. Shinomiya e Vera Lúcia R. Panizza pela ajuda com as questões acadêmicas;

à FAPESP pelo financiamento deste trabalho, através do projeto nº 99/00550-1;

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1 Descoberta dos óxidos supercondutores de base Cu	1
1.2 Propriedades estruturais e cristalográficas da família RE123	3
1.3 Ausência de supercondutividade no Pr123	9
1.3.1 Modelo de quebra de pares por impurezas magnéticas	10
1.3.2 Modelo de preenchimento de buracos	11
1.3.3 Ocupação do íon Pr^{+3} nos sítios do Ba^{+2}	11
1.3.4 Hibridização dos orbitais do Pr e O	14
1.4 Evidência de supercondutividade no Pr123	15
1.5 Objetivos do presente trabalho	20
Referências	22
2. Procedimento Experimental	25
2.1 Preparação do Pr123 via mistura de óxidos	25
2.2 Preparação do Pr123 via o método de precursores sol-gel	26
2.3 Tratamentos térmicos em atmosferas diferentes	28
2.4 Medidas de análise termogravimétrica (TGA)	29
2.5 Medidas de Difração de Raios-X	29
2.6 Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$	30
2.7 Medidas de magnetorresistência $\rho(T, H)$	31
2.8 Medidas de magnetização $M(T)$	32
3. Resultados e discussão	33
3.1 Cinética de formação do composto em atmosfera parcialmente oxidante	33
3.1.1 Amostras obtidas a partir de precursores sol-gel	34

3.1.2 Amostras obtidas a partir de mistura de óxidos	38
Referências	42
3.2 Cinética de formação do composto Pr123 em atmosfera inerte	44
3.3 Influência do tempo de tratamento térmico na estrutura cristalina do Pr123	50
Referências	64
3.4 Influência da oxigenação na estrutura cristalina do $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$	65
3.4.1 Alterações cristalográficas a 380 °C	69
3.4.2 Alterações cristalográficas a 350 °C	75
Referências	85
3.5 Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$	87
3.5.1 Resistividade elétrica de amostras tratadas em atmosfera inerte	87
3.5.2 Resistividade elétrica de amostras tratadas em atmosfera oxidante a 380 °C	95
3.5.3 Resistividade elétrica de amostras tratadas em atmosfera oxidante a 350 °C	104
Referências	114
3.6 Propriedades magnéticas do composto Pr123	116
3.6.1 Discussão da hipótese (i)	120
3.6.2 Discussão da hipótese (ii)	124
3.6.3 Contribuições adicionais ao comportamento paramagnético do Pr123	132
Referências	142
4. Conclusões	144
5. Atividades Futuras	147

A. Anexo I	149
A.1 Produção e caracterização do composto PrBaO_3	149
A.2 Introdução	150
A.3 Cinética de formação do composto PrBaO_3	150
A.4 Referências	154

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1.1.1: Curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura para a família RE123.	2
Figura 1.2.1: Estruturas cristalinas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; $x = 6$ e 7 .	4
Figura 1.2.3: Temperatura crítica supercondutora T_c e parâmetros cristalográficos a e b em função do conteúdo de oxigênio δ .	8
Figura 1.3.1: Transição para resistividade elétrica zero e efeito Meissner do Pr123.	17
Figura 1.3.2: Parâmetro cristalográfico c como função do raio iônico do íon terra-rara.	19
Figura 3.1.1: Difrátogramas de raios-X do Pr123 tratado ao ar: a) 700 °C por 48 h e b) 800 °C por 48 h.	35
Figura 3.1.2: Difrátogramas de raios-X do Pr123 tratado ao ar: a) 850 °C por 48 h e b) 930 °C por 60 h.	36
Figura 3.1.3: Difrátograma de raios-X do Pr123 produzido via mistura de óxidos a 930 °C por 60 h.	39
Figura 3.2.1: Difrátogramas de raios-X do Pr123 tratado em Ar: a) 700 °C por 48 h, e b) 780 °C por 60 h.	45
Figura 3.2.2: Difrátogramas de raios-X do Pr123 tratado em Ar: a) 810 °C por 35 h; e b) 810 °C por 50 h.	47
Figura 3.3.1: Reflexões dos planos (003) e (100) para o Pr123 submetido a vários tempos de tratamento térmico a 810 °C em atmosfera inerte.	51
Figura 3.3.2: Diferença $\Delta\theta_1$ entre as reflexões dos planos (003) e (100) como função do tempo de tratamento térmico em atmosfera inerte.	53
Figura 3.3.3: Reflexões dos planos (006) e (200) para o Pr123 submetido a vários tempos de tratamento térmico a 810 °C em atmosfera inerte.	54
Figura 3.3.4: Diferença $\Delta\theta_2$ entre as reflexões dos planos (006) e (200) como função do tempo de tratamento térmico em atmosfera inerte.	55
Figura 3.3.5: Diferença $\Delta\theta_3$ entre as reflexões dos planos (103) e (110) como função do tempo de tratamento térmico em atmosfera inerte.	56
Figura 3.4.1: Curva de TGA do $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ em atmosfera oxidante.	67
Figura 3.4.2: Reflexões pertencentes aos planos (003) e (100) para amostras de Pr123 tratadas sob diferentes condições.	70
Figura 3.4.3: Reflexões pertencentes aos planos (006) e (200) para amostras de Pr123 tratadas em diferentes condições.	72

Figura 3.4.4: Reflexões (200), (020) e (006) do Pr123 submetido a diversos tempos de tratamento. (a) Ar, 130 h a 810 °C (para comparação); (b) a (f) 350 °C em O ₂ .	76
Figura 3.4.5: Reflexões (100) e (003) do difratograma de raios-X do Pr123 para diversos tempos de tratamento térmico em oxigênio. (a) Ar, 130 h a 810 °C (para comparação); (b) a (f) 350 °C em atmosfera oxidante para diversos tempos.	79
Figura 3.5.1: Resistividade elétrica $\rho(T)$ em função da temperatura do Pr123 tratado em atmosfera inerte em diversos tempos.	89
Figura 3.5.2: Resistividade elétrica normalizada em função da temperatura do Pr123 tratado em atmosfera inerte em diversos tempos.	93
Figura 3.5.3: Resistividade elétrica $\rho(T)$ de várias amostras tratadas em atmosfera oxidante e inerte.	96
Figura 3.5.4: Resistividade elétrica normalizada $\rho(T)$ de várias amostras tratadas em diferentes atmosferas.	99
Figura 3.5.5: Resistividade elétrica normalizada para o composto Pr123 tratado por 380 °C por 10 h em O ₂ . As medidas foram realizadas a campo nulo e sob campo magnético de 7 T.	102
Figura 3.5.6: Resistividade elétrica $\rho(T)$ de várias amostras tratadas a 350 °C em diferentes tempos.	105
Figura 3.5.7: Resistividade elétrica normalizada $\rho(T)$ de várias amostras tratadas a 350 °C em O ₂ .	108
Figura 3.5.8: Resistividade elétrica normalizada para o composto Pr123 tratado por 350 °C por 50 h em O ₂ . As medidas foram realizadas a campo nulo e sob campo magnético de 7 T.	109
Figura 3.5.9: Resistividade elétrica $\rho(T)$ versus $T^{-1/4}$ para as amostras de Pr123 submetidas a tratamentos térmicos de oxigenação de 50 e 80 h, a 350 °C.	111
Figura 3.6.1: Susceptibilidade magnética do Nd123 em medidas ZFC e FC.	117
Figura 3.6.2: Susceptibilidade magnética do Pr123 em um campo aplicado de 100 Oe.	118
Figura 3.6.3: Contribuições diamagnéticas para o comportamento paramagnético do Pr123.	122
Figura 3.6.4: Susceptibilidade magnética do Pr123 tratado a 810 °C em Ar por 130 h.	127
Figura 3.6.5: Subtração do "background" paramagnético do Pr123 para vários intervalos de ajuste. Os dados iniciais são de uma amostra tratada a 810 °C por 130 h, em atmosfera inerte.	129
Figura 3.6.6: Subtração do "background" paramagnético do Pr123 submetido a um campo de 100 Oe.	130
Figura 3.6.7: Inverso de χ como função da temperatura para o Pr123 submetido a 350 °C, por 120 h em O ₂ . A curva ajustada da lei de Curie-Weiss também é mostrada.	133
Figura 3.6.8: Comportamento da susceptibilidade magnética como função da temperatura de uma contribuição singleto do CEF.	137
Figura 3.6.9: Contribuições do estado tripleto do CEF para a susceptibilidade magnética de: a) Pr123 tratado a 380 °C por 12 h em O ₂ ; e b) Pr123 tratado a 810 °C por 130 h em Ar.	139

LISTA DE TABELAS

	pág.
Tabela 2.2.1: Reagentes utilizados para a produção do Pr123 via o método de precursores sol-gel.	27
Tabela 3.3.1: Valores dos parâmetros cristalográficos a , b e c como função do tempo de tratamento térmico em atmosfera inerte.	61
Tabela 3.4.1: Parâmetros cristalográficos a , b e c do Pr123 submetido a 380 °C, em atmosfera oxidante, para diversos tempos de tratamento de oxigenação.	74
Tabela 3.4.2: Valores dos parâmetros cristalográficos a , b e c em função do tempo de oxigenação. As incertezas estão relacionadas a última casa decimal e estão representadas entre parênteses.	81
Tabela 3.6.1: Valores do parâmetro θ para diferentes amostras tratadas em diferentes condições de temperatura de tratamento térmico T , diferentes períodos de tratamento térmico t e em diferentes atmosferas (O_2 e Ar).	135

1. Introdução

1.1 Descoberta dos óxidos supercondutores de base Cu

A busca por novos materiais supercondutores iniciou-se com a descoberta de supercondutividade por Berdnorz e Müller, em 1986, na cerâmica com a fórmula química $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-y}$; $x \sim 0.2$ [1]. O composto estudado possui uma estrutura contendo planos de CuO_2 e temperatura crítica supercondutora T_c que excede 30 K, maior que o recorde até então estabelecido para a liga de Nb_3Ge , de $T_c \sim 23.2$ K [2].

Em 1987, outro composto contendo planos de CuO_2 e de fórmula geral $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ foi descoberto [3]. Sua temperatura crítica supercondutora excedia 90 K, acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido ~ 77 K, iniciando assim uma nova fase de pesquisas. Dentre a família de supercondutores óxidos existentes, este composto é o mais estudado. Substituições nos sítios cristalográficos dos elementos Y e Cu foram realizadas para estudos das modificações das propriedades supercondutoras [4]. A substituição de Y por La e a maioria dos elementos terra-raras resultou em poucas variações na temperatura crítica

supercondutora T_c , sugerindo que o elemento terra-rara em si não tem participação direta na supercondutividade. A Figura 1.1.1 mostra as curvas de resistividade elétrica versus temperatura para a família $REBa_2Cu_3O_{7-y}$; RE = Terra-rara. Para os elementos Pr, Ce e Tb não foi observada a ocorrência de supercondutividade nesta família de óxidos.

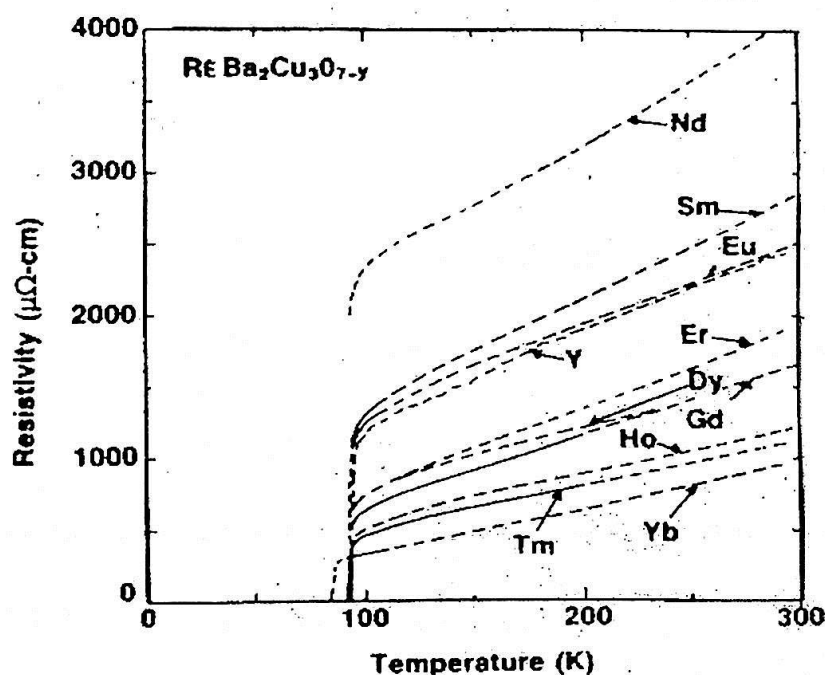


Figura 1.1.1: Curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura para a família RE123 [5].

As substituições do Cu por metais de transição revelaram uma gradativa destruição das propriedades supercondutoras, de modo a evidenciar o importante papel dos planos de CuO_2 para o fenômeno da supercondutividade nesses materiais [5]. Acredita-se até o momento que os portadores de carga nesses compostos situam-se nestes planos de CuO_2 .

Para facilitar o entendimento do texto a seguir, algumas notações serão utilizadas como por exemplo RE123, simbolizando o membro $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ de forma que há 1 íon RE, 2 íons Ba e 3 íons Cu, com o conteúdo do oxigênio implicitamente subentendido como 7-y.

1.2 Propriedades estruturais e cristalográficas da família RE123

Como o objeto de estudo deste trabalho diz respeito a um membro da família RE123, faz-se necessário uma descrição de suas propriedades estruturais para um entendimento básico destes materiais. Sendo assim, a estrutura cristalográfica desta família é mostrada na Figura 1.2.1, tomando como membro o Y123.

Nesta figura estão representadas duas estruturas distintas: (a) uma tetragonal, que corresponde um composto pobre em oxigênio, isolante e antiferromagnético, a esquerda; e (b) uma ortorrômbica com alta concentração de oxigênio, correspondendo a um composto supercondutor com temperatura crítica $T_c \sim 90 \text{ K}$, a direita. A classificação da estrutura cristalina destes materiais é denominada perovskita [6]. Sua forma geral é ABC_3 , onde A e B denotam cátions, e C um ânion, consistindo de uma

estrutura cúbica. O cátion A situa-se no centro do cubo, B nos vértices e C, nos pontos médios das arestas. Geralmente a estrutura é distorcida devido a diferença de raio iônico entre os diversos íons.

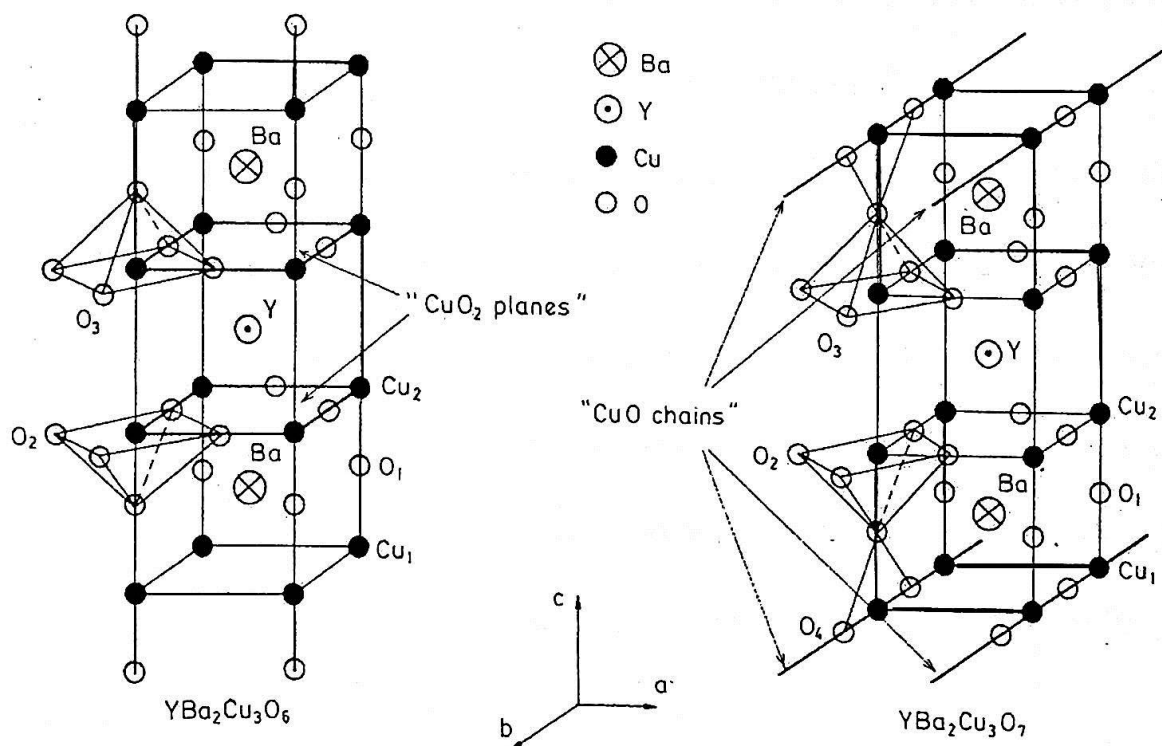


Figura 1.2.1: Estruturas cristalinas do YBa₂Cu₃O_x; x = 6 e 7 [7].

Para o caso dos membros da família RE123, tem-se uma estrutura cristalina consistindo de 3 perovskitas deficientes em oxigênio, onde para o cátion A, tem-se a possibilidade de ocupação do íon RE e Ba. Para o íon B tem-se o Cu e para o ânion C, O. Portanto, da fórmula geral ABC₃ pode-se obter uma fórmula equivalente do tipo A₃B₃C₉, que pode ser escrita como (REBa)₃(Cu)₃O₉. Esta seria a estrutura perovskita ideal.

Entretanto, foi encontrado que a deficiência em oxigênio situa-se no cubo onde o íon terra-rara RE se encontra [6].

Na Figura 1.2.1 pode-se observar o elemento metálico característico, no caso o ítrio, situado no centro de um dos cubos entre dois planos de CuO_2 , perpendiculares ao eixo cristalográfico c , seguidos de átomos de Ba, também no centro dos demais cubos entre os planos CuO_2 e cadeias de CuO. Desta forma, sob o ponto de vista cristalográfico, tem-se duas estruturas cristalinas que detêm grupos de simetria distintos, a saber:

- i) grupo espacial $P4/mmm$, que corresponde a uma estrutura tetragonal; e
- ii) grupo espacial $Pmmm$, correspondendo a uma estrutura ortorrômbica [8].

As cadeias de CuO somente são formadas a partir da entrada de oxigênio no sistema.

Estas cadeias são denominadas reservatórios de carga, de forma a atrair elétrons dos planos CuO_2 e introduzir portadores nestes, no caso buracos, que abaixo da temperatura crítica supercondutora T_c , formam um condensado de partículas conhecido como “pares de Cooper”. Desta forma, a formação da estrutura que suporta a supercondutividade é muito sensível ao conteúdo de oxigênio nas cadeias de CuO [8,9].

Quando o composto é preparado através de tratamentos térmicos ao ar, ou seja em atmosfera parcialmente oxidante, a fase

cristalográfica obtida geralmente é a tetragonal. Um tratamento posterior, em atmosfera oxidante e temperaturas relativamente baixas (~ 400 °C) introduz oxigênio nas cadeias, de forma que buracos são criados pela retirada de elétrons do plano para o balanço de cargas no sistema. Isto resulta em uma transição estrutural tetragonal-ortorrômbica T-O, comportamento que pode ser observado por técnicas cristalográficas, como a difração de raios-X e de nêutrons [8-11]. Para esta família de compostos, tal transição corresponde a modificações nos parâmetros cristalográficos a , b e c , e é acompanhada de temperaturas críticas supercondutoras T_c diferentes. De fato, estudos destes materiais revelaram que a supercondutividade ocorre na mesma concentração de O da transição para a estrutura ortorrômbica [8-10].

Estudos detalhados desta transição estrutural foram realizados por J. D. Jorgensen et al. [8,9] para o sistema Y123 e por H. Shaked et al. [10] para o sistema Nd123. Nestes estudos foram mostrados que, de fato, a transição tetragonal-ortorrômbica está relacionada com o aparecimento da supercondutividade nesta família de óxidos. Entretanto, o conteúdo de oxigênio necessário para a ocorrência de tal transição parece ser função do raio iônico do íon terra-rara [10]. Por exemplo, para o composto Nd123 é necessário mais oxigênio em suas

cadeias do que o Y123, de forma que o primeiro, para apresentar temperatura crítica supercondutora da ordem de ~ 80 K, deve apresentar um conteúdo de oxigênio de $7-y \sim 6.87$, de acordo a expressão $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. O Y123, para a mesma temperatura crítica supercondutora, ou seja $T_c \sim 80$ K, contém $7-y$ da ordem de 6.65. Isto indica que a medida que os raios iônicos dos íons terra-rara tornam-se maiores, tratamentos diferenciados de oxigenação são necessários. O composto Pr123 corresponderia então a um destes, estando ao lado do Nd, com um raio iônico ligeiramente maior [12] (para coordenação VIII, o Pr^{+3} possui um raio iônico de 1.126 Å e o Nd^{+3} , 1.109 Å). Um exemplo da forte correlação entre concentração de oxigênio, supercondutividade e estrutura cristalina é mostrado abaixo na Figura 1.2.3. Nesta figura, estão representados a temperatura crítica supercondutora T_c e os parâmetros cristalográficos a e b , em função do conteúdo de oxigênio $\delta = y$. O sistema Y123 é representado por triângulos e o Nd123 por círculos. Para uma estrutura tetragonal, $a = b$ e ortorrômbica, $a \neq b$. Para uma determinada concentração de oxigênio δ , os parâmetros cristalográficos a e b assumem valores distintos e simultaneamente há o surgimento de uma temperatura crítica supercondutora T_c diferente de zero.

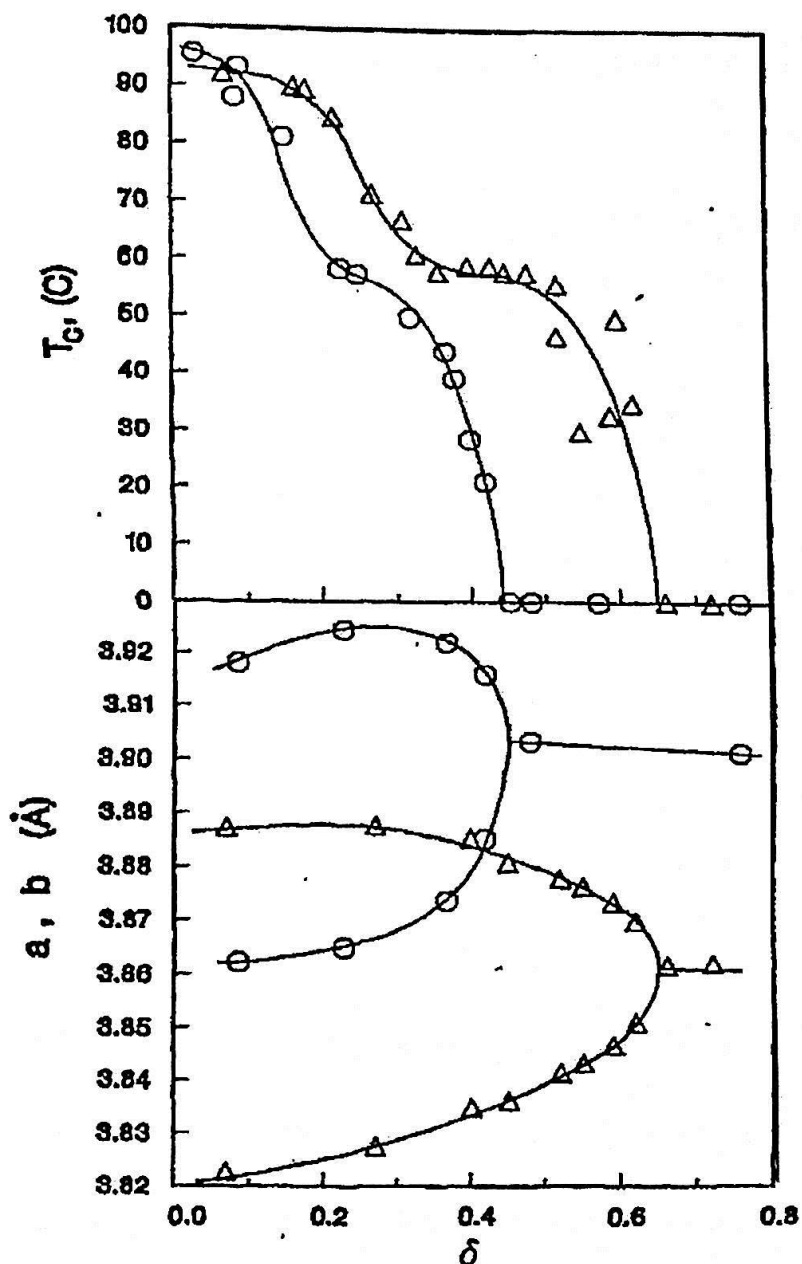


Figura 1.2.3: Temperatura crítica supercondutora T_c e parâmetros cristalográficos a e b em função do conteúdo de oxigênio δ [10].

O conhecido “plateau” [8-10] característico desta curva T_c versus δ está presente para ambos os materiais, sugerindo que este comportamento seja intrínseco desta família.

1.3 Ausência de supercondutividade no Pr123

Desde a descoberta da família RE123, o membro Pr123 foi considerado como o único isoestrutural ao Y123 que não revelou propriedades supercondutoras [13-14]. Ce e Tb não formam a estrutura cristalográfica conhecida como RE123, levando a materiais polifásicos com a presença de fases binárias do tipo Ce(Tb)BaO₃ e CuO [15]. Portanto, somente o Pr123 pode ser considerado como um membro da família com características não usuais, ou seja, não apresentando propriedades supercondutoras abaixo de $T_c \sim 90$ K. Sendo assim, para entender a ausência de supercondutividade neste composto, substituições do Pr⁺³ nos sítios cristalográficos do RE e Ba foram realizadas (RE = Y e terra-rara), mostrando sempre uma gradativa supressão da supercondutividade nos membros RE123 supercondutores. Vários modelos foram propostos para a explicação deste comportamento anômalo. Dentre eles podemos citar: (a) quebra de pares por impurezas magnéticas [16]; (b) estado de valência intermediária do Pr, assumindo valores entre +3 e +4 [17]; (c) ocupação do Pr nos sítios do Ba e vice-versa [18]; e (d) forte hibridização dos estados $4f$ do Pr⁺³ e $2p$ do O [19]. Será apresentada a seguir uma breve explicação de

cada modelo e sua aplicabilidade em diversos resultados experimentais presentes na literatura.

1.3.1 Modelo de quebra de pares por impurezas magnéticas

O modelo de quebra de pares por impurezas magnéticas foi inicialmente proposto por Abrikosov e Gor'kov [16]. Neste modelo aplicado a esses materiais, a supressão da supercondutividade é atribuída a quebra de “pares de Cooper” decorrente da interação entre os spins do RE^{+3} e os buracos móveis localizados nos planos de CuO_2 . Desta forma, o decréscimo da temperatura crítica supercondutora T_c é dependente das propriedades magnéticas do íon terra-rara considerado. Este modelo mostrou ser inconsistente, por exemplo, na explicação da presença de supercondutividade ao redor de ~ 90 K nos membros Gd123 e Sm123 que possuem grandes momentos magnéticos em suas camadas internas $4f$ [20]. De fato, este modelo, sozinho, não parece ser suficiente para explicar a ausência de supercondutividade em sistemas do tipo $\text{RE}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}$ e Tm) [21, 22].

1.3.2 Modelo de preenchimento de buracos

Neste outro modelo, o Pr pode assumir estados de valência intermediários entre +3 e +4. Estes estados poderiam ser promovidos facilmente através de tratamentos térmicos em atmosfera oxidante e faria com que elétrons provenientes deste estado neutralizassem buracos móveis nos planos de CuO_2 . Tal efeito, gradualmente destruiria a supercondutividade [17]. Entretanto, este modelo também tem sido questionado devido a resultados de magnetização [23], que sugerem um estado de valência do Pr próximo de +3. Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ no sistema $\text{Re}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (Re = Sm, Gd e Tm) [22], também são inconsistente com este modelo. Estas revelaram que a concentração de Pr necessária para destruir a supercondutividade nestes compostos, depende do raio iônico do membro estudado, incompatível com a figura de preenchimento de buracos, que seria independente do íon terra-rara em questão.

1.3.3 Ocupação do íon RE^{+3} nos sítios do Ba^{+2}

Este modelo se aplica para compostos do tipo soluções sólidas de forma geral $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [24]. A medida que íons Pr são introduzidos nos sítios do Ba, há a transição ortorrômbica-tetragonal, para

uma concentração $x \sim 0.2$. Devido a diferença de valência entre os íons Pr e Ba, um conteúdo extra de oxigênio é introduzido nas cadeias de CuO para compensar o desbalanço de carga, promovendo alterações nos parâmetros cristalográficos a e c .

Percebe-se que neste tipo de sistema, modificações estruturais são responsáveis pela degradação das propriedades supercondutoras, análogo ao comportamento do Y1213 e Nd123 discutido anteriormente. Nestes últimos, a transição estrutural, decorrente da entrada de oxigênio nas cadeias, introduz portadores no sistema e, conseqüentemente propriedades supercondutoras. Entretanto, ao se promover a troca entre os íons em seus sítios cristalográficos, um comportamento oposto é obtido, isto é, o sistema sofre uma transição ortorrômbica-tetragonal [10, 23]. Neste sistema $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, o parâmetro cristalográfico c , na fase ortorrômbica, assume um valor de 11.76 Å, que diminui com o aumento do nível de povoamento de Pr no sítio do Ba. Um sistema similar seria o $\text{YBa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [25]. Neste caso, altas concentrações de Nd nos sítios do Ba não são suficientes para destruir as propriedades supercondutoras, mesmo levando em consideração que o sistema assumira uma estrutura tetragonal em todas as soluções sólidas produzidas. Como observado na Ref. 25, este último sistema praticamente detêm sua temperatura crítica

supercondutora ao redor de 85 K, até uma concentração de $x \sim 0.4$. Neste caso, a diminuição da temperatura crítica do material é decorrente do preenchimento de buracos devido a diferença de valência entre o íon Nd^{+3} e o Ba^{+2} . Este sistema é ligeiramente distinto das soluções sólidas do tipo $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, pois o Y permanece em seu sítio cristalográfico, não trocando sua posição na rede com o Ba. De uma maneira geral, a ocupação de íons terra-rara nos sítios do Ba e vice-versa promove alteração nas distâncias entre os planos CuO_2 , evidenciada através de técnicas de difração de raios-X e de neutrons [10,11].

De acordo com Veerah e Lowe-Ma [26], esta distância entre os planos de CuO_2 desempenha um papel importante nas propriedades supercondutoras da família RE123. Em especial, considerando o membro Pr123, havendo uma menor distância entre estes planos, que está relacionada com um parâmetro cristalográfico c menor, o íon Pr^{+3} poderia interagir com a vizinhança local da rede, de modo que uma forte hibridização entre os orbitais $4f$ do Pr e $2p$ do O poderia inibir as condições para que a supercondutividade possa coexistir neste sistema. Portanto, há uma correlação inegável entre as posições cristalográficas dos íons na rede e as propriedades eletrônicas destes materiais.

1.3.4 Hibridização dos orbitais do Pr e O

Neste modelo, proposto por R. Ferenbacher e T. M. Rice [19], uma superposição das funções de onda do tipo $4f$ do Pr^{+3} e do tipo $2p$ do O resulta em uma forte localização dos buracos móveis presentes nos planos de CuO_2 . Isto leva a um delicado equilíbrio energético, que por sua vez depende da distância $d_{\text{RE-O}}$ entre o íon RE e o O e também do ângulo de ligação θ_{RE} do íon terra-rara RE com os oxigênios ao seu redor [20]. Como consequência desta interação, os buracos que poderiam ser móveis e formar “pares” são levados a estados localizados entre os orbitais $4f$ e $2p$. Deste modo, a ausência de supercondutividade no membro Pr123 poderia ser explicada.

Acerca deste modelo, cabe ressaltar que ele é extremamente sensível a alterações cristalográficas, sendo estas responsáveis pelo surgimento, ou não, de propriedades supercondutoras nesses materiais. No caso do Pr123, estas alterações levam a condições não favoráveis para o surgimento da supercondutividade quando comparadas com os demais membros da família [20]. Uma predição importante deste modelo é que o Pr123 deveria apresentar um comportamento não metálico no intervalo de temperatura característico do estado normal, ou seja, acima de $T_c \sim 90$ K. Isto é devido a localização dos buracos nos orbitais, de modo que os

portadores fiquem confinados nesta região não contribuindo de forma a levar o composto a um comportamento metálico, ou seja, com a resistividade elétrica decrescente com o decréscimo de temperatura.

A seguir serão mostrados alguns resultados de evidência de supercondutividade no sistema Pr123 e como consequência, algumas alternativas na produção deste compostos poderão ser justificadas.

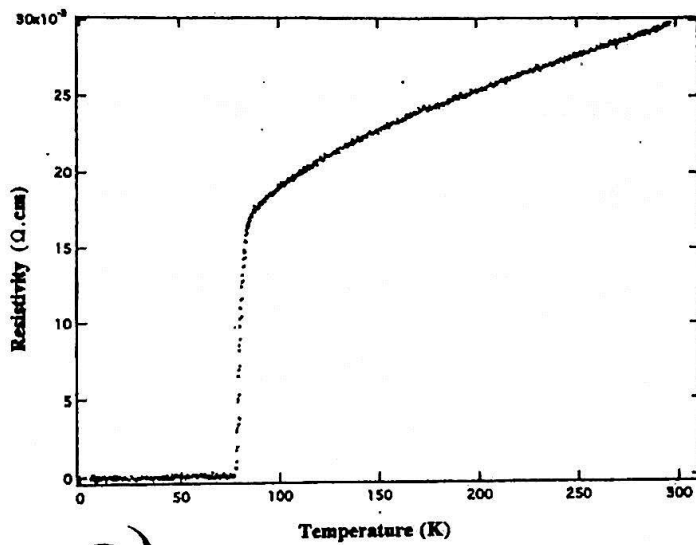
1.4 Evidência de supercondutividade no Pr123

Dentre os elementos que constituem a série dos lantanídeos, alguns destes não produzem compostos supercondutores. São eles Pr, Ce e Tb. O Ce e o Tb, como descrito anteriormente, possuem dificuldade em cristalizar a fase conhecida como 123, sendo mais estável a formação de óxidos simples, como o CuO e compostos binários do tipo Ce(Tb)BaO₃. O Pr, entretanto, resulta em compostos de fase única, que são ortorrômnicos após tratamentos térmicos em atmosfera oxidante, mas apresentam propriedades isolantes e antiferromagnéticas [27].

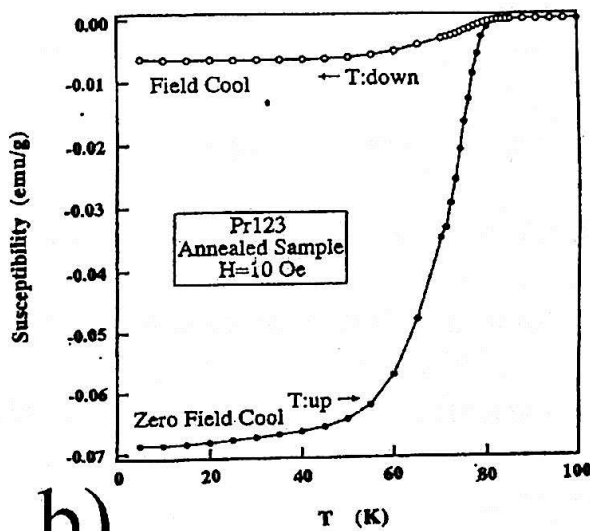
Durante aproximadamente dez anos os pesquisadores de todo o mundo tentaram produzir o composto Pr123 com propriedades supercondutoras sem sucesso. Entretanto, entre 1996 e 1997, dois resultados

experimentais mostraram evidências de que o fenômeno da supercondutividade poderia existir neste material. Blackstead et al. [28] foram capazes de produzir filmes finos de Pr123 que mostraram uma clara diminuição da resistividade superficial em temperaturas abaixo de 90 K. Algum tempo depois, Zou et al. [29, 30] foram capazes de produzir monocristais que apresentaram supercondutividade abaixo de 85 K, propriedade esta evidenciada através de transições de resistividade elétrica $\rho(T)$ para o estado de resistência zero e frações Meissner estimadas de 15 %. Esta foi, de fato, a primeira vez que propriedades supercondutoras volumétricas foram observadas no Pr123. A transição para o estado de resistividade elétrica nula (a) e o sinal diamagnético (b) podem ser vistos na Figura 1.3.1. O método empregado no crescimento dos monocristais foi o Traveling Solvent Float Zone (TSFZ). Monocristais crescidos pelo método do fluxo também foram produzidos e tratados nas mesmas condições, mas mostraram ser isolantes e antiferromagnéticos. Sendo assim, monocristais de Pr123 que apresentam propriedades supercondutoras devem ser obtidos de maneira não usual, dentre as técnicas convencionais de produção de materiais. Um ponto também importante no trabalho de Zou et al. [30] foi a utilização da atmosfera inerte no tratamento térmico dos monocristais como

fator crucial no surgimento da supercondutividade, o que minimizaria a substituição de Pr nos sítios do Ba.



a)



b)

Figura 1.3.1: Transição para resistividade elétrica zero e efeito Meissner do Pr123 [30].

As condições que poderiam minimizar a substituição do Pr no sítio do Ba também foram discutidas em um estudo do diagrama de fases do

sistema Pr-Ba-Cu-O, por Park e Kramer [31]. Segundo este estudo, uma vez que o raio iônico efetivo do Pr^{+3} é muito semelhante ao do Ba^{+2} , a troca entre os íons é muito mais provável do que os demais íons terra-rara. Neste caso, compostos de fase única e supercondutores só poderiam ser produzidos em condições de atmosfera inerte. Sendo assim, conclui-se que o tipo de atmosfera utilizada durante o tratamento térmico parece ser fundamental para inibir a troca entre os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} .

De fato, o grau de substituição destes elementos Pr e Ba aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigênio durante o tratamento térmico [31]. Uma troca entre esses íons acarreta maior absorção de oxigênio nas cadeias de CuO, de forma a neutralizar o desbalanço de carga nestas. Portanto, uma diminuição da pressão parcial de oxigênio nos tratamentos térmicos levaria a inibição das possíveis trocas entre os íons. Uma forma de obter informações acerca da possível troca de Pr por Ba e vice-versa é observar cuidadosamente os resultados de difração de raios-X desses compostos.

Para isto ser feito, é necessário assumir que o aumento da concentração de oxigênio no composto acarreta uma diminuição do parâmetro de rede c [28]. Através do trabalho de Zou et. al. [29,30] percebe-se que os parâmetros de rede c obtidos nas amostras crescidas pelo

método TSFZ foram maiores que naquelas obtidas através do método do fluxo. Os valores encontrados por eles nas amostras TSFZ compreendem valores entre $11.77 \leq c \leq 11.84 \text{ \AA}$, maiores que $c \sim 11.70 \text{ \AA}$, daquelas obtidas através dos métodos convencionais de tratamentos térmicos [29].

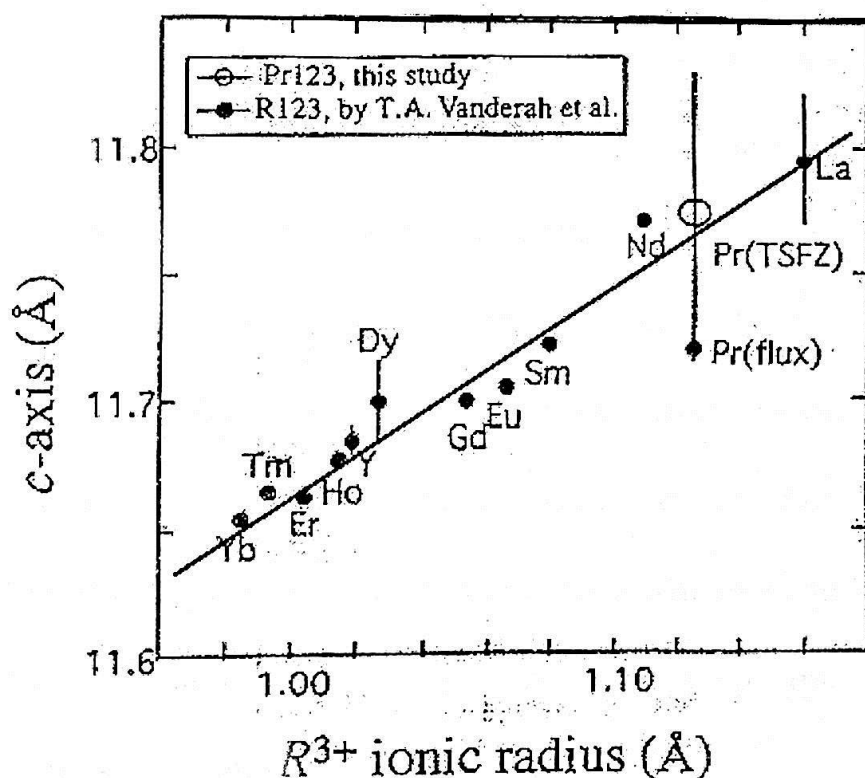


Figura 1.3.2 Parâmetro cristalográfico c como função do raio iônico do íon terra-rara [30].

De fato, se acompanharmos a evolução do parâmetro de rede c como função do raio iônico do elemento terra-rara, o valor obtido por Zou et al. [30] pertence exatamente a uma reta, que segue também os outros íons terra-rara, como mostrado na Figura 1.3.2 [26]. Portanto, um fator indicativo de que o material poderia suportar uma estrutura supercondutora

seria o parâmetro de rede c estar o mais próximo possível desta reta (maiores que os obtidos através dos métodos convencionais).

1.5 Objetivos do presente trabalho

Considerando as possíveis explicações da ausência de supercondutividade no sistema Pr123 apresentadas anteriormente, parece importante ressaltar que alterações na estrutura cristalina devem modificar de maneira notável as propriedades físicas destes materiais. Sendo assim, uma investigação a respeito da formação e alteração da estrutura cristalina, bem como das propriedades físicas como função das condições de tratamento térmico, seria importante para identificar os pontos que levariam o sistema a assumir condições favoráveis para que propriedades supercondutoras possam ser observadas.

Sendo assim, o acompanhamento da evolução estrutural do material por difração de raios-X parece ser importante para a verificação do aumento, ou diminuição, do parâmetro cristalográfico c . Isto pode ser observado através de possíveis deslocamentos de reflexões específicas dos difratogramas de raios-X destes materiais, em particular aquelas relacionadas diretamente com os parâmetros cristalográficos a e c , bem como a evolução da ortorrombicidade do composto. Neste contexto, um

parâmetro de rede c maior sugere uma distância maior entre os planos de CuO_2 , bem como uma maior fração da ocupação do Pr e do Ba nos seus sítios de origem. Além deste estudo específico, a evolução da estrutura cristalina com o tipo de tratamento térmico e o acompanhamento conjunto das propriedades físicas poderiam fornecer informações se, de fato, este membro pode apresentar propriedades supercondutoras, se estas dependem das condições de síntese desse material, ou se o composto é um membro anômalo desta família de óxidos. Dentro deste contexto, o presente trabalho se enquadra. Partindo de técnicas alternativas de produção de óxidos, como a produção de compostos Pr123 via o método de precursores sol-gel e utilizando tratamentos térmicos específicos com temperaturas e atmosferas diferentes e caracterizando estas amostras através de medidas de difração de raios-X, resistividade elétrica $\rho(T)$ e magnetização $M(T)$, um estudo comparativo e sistemático pode contribuir para a atual discussão.

Referências

- [1] J. G. Bednorz e K. A. Muller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [2] G. Ilonca, *Physica Status Solidi A* **43**, 387 (1977).
- [3] M. K. Wu, R. R. Ashburn, C. H. 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)
- [4] J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, B. G. Bagley, E. M. Vogel e Y. LePage, *Advanced Ceramic Materials* **2**, 498 (1987).
- [5] Charles P. Poole, Jr., Timir Datta e Horacio A. Farach, "Copper oxide superconductors", Wiley (1988).
- [6] R. M. Hazen, *Scientific American* **6**, 74 (1988).
- [7] Michael Cyrot e Davor Pavuna, "Introduction to superconductivity and High- T_c materials", World Scientific (1992).
- [8] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace e Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
- [9] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus e W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).

- [10] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, Jr., R. L. Hitterman, U. Balacharan, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss e A. P. Paulikas, *Phys.Rev. B* **41**, 4173 (1990).
- [11] H. M. Luo, B. N. Lin, Y. H. Lin, H. C. Chiang, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu, T. J. Lee, H. C. Ku, C. H. Liu, H. -C. I. Kao, J. B. Shi, J. C. Ho, C. H. Chang, S. R. Huang e W. -H. Li, *Phys. Rev. B* **61**, 14825 (2000).
- [12] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [13] M. B. Maple, Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, R. R. Hake, B. W. Lee, J. J. Neumeier, M. S. Torikachvili, K. N. Yang e H. Zhou, *Physica B* **148**, 155 (1987).
- [14] W. H. Tang e J. Gao, *Physica C* **315**, 66 (1999).
- [15] K. N. Yang, B. W. Lee e M. B. Maple, *Appl. Phys.A* **46**, 229 (1998).
- [16] A. A. Abrikosov e L. P. Gor'kov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **39**, 1781 (1961).
- [17] J. J. Neumeier, T. Bjornholm, M. B. Maple, J. J. Rhyne e J. A. Gotta, *Physica C* **166**, 191 (1990).
- [18] H. A. Blackstead e J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **51**, 11830 (1995).
- [19] R. Fehrenbacher e T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3471 (1993).
- [20] M. Muroi e R. Street, *Physica C* **314**, 172 (1999).

- [21] M. B. Maple, C. C. Almasan, C. L. Seaman, S. H. Han, K. Yoshiara, M. Buchgeister, L. M. Paulius, B. W. Lee, D. A. Gajewski, R. F. Jardim, C. R. Fincher, Jr., Graciela B. Bhanchet e R. P. Guertin, *J. Superconductivity* **7**, 97 (1994).
- [22] S. K. Malik, C. V. Tomy e P. Bhargana, *Phys. Rev. B* **44**, 7042 (1991).
- [23] V. N. Norozhnyi, D. Deckert, K. A. Nenkov, G. Fuchs, T.G. Uvarova e K. -H. Muller, *Physica C* **312**, 233 (1999).
- [24] W. H. Tang e J. Gao, *Physica C* **315**, 66 (1999).
- [25] W. H. Tang e J. Gao, *Physica C* **298**, 66 (1998).
- [26] T. A. Vanderah e C. K. Lowe-Ma, *J. Superconductivity* **7**, 107 (1994).
- [27] H. B. Rodousky, *J. Mater. Res.* **7**, 1917 (1992).
- [28] H. A. Blackstead, J. D. Dow, D. D. Chrisey, J. S. Horwitz e M. A. Black, *Phys. Rev. B* **54**, 6122 (1996).
- [29] Z. Zou, K. Oka, T. Ito e Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L18 (1997).
- [30] Z. Zou, K. Oka, J. Ye e Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).
- [31] M. Park e M. J. Kramer, *Physica C* **259**, 80 (1996).

2. Procedimento Experimental

2.1 Preparação do Pr123 via mistura de óxidos

Uma mistura estequiométrica de Pr_6O_{11} , CuO e BaCO_3 foi usada para a preparação dos compostos Pr123. Inicialmente o pó foi moído em um almofariz de ágata de modo a tornar a mistura homogênea. O pó resultante foi, então, submetido a vários tratamentos térmicos para o acompanhamento da cinética de formação de fases e aumento do grau de cristalinidade.

No caso dos tratamentos térmicos ao ar, as temperaturas variaram de 750 até 930 °C. O forno utilizado nestes tratamentos é do tipo resistivo com elemento tubular da Lindberg. Entre cada tratamento térmico foram feitas moagens dos pós por aproximadamente 1 h, utilizando-se para isto um moinho de bolas Brinkmann. Para tratamentos a partir de 850 °C o pó foi prensado em forma de pastilhas de ~ 1 cm de diâmetro e ~ 4 mm de espessura, utilizando-se pressões da ordem de 5 ton/cm².

2.2 Preparação do Pr123 via o método de precursores sol-gel

O método de precursores sol-gel é completamente diferente do método de mistura de óxidos pois inicia-se através da dissolução de nitratos dos íons metálicos em meio aquoso. Uma descrição do método é dada a seguir.

A preparação inicia-se através da mistura estequiométrica dos nitratos dos respectivos metais necessários para o composto, em água destilada, em um becker. A solução obtida é aquecida e dissolvida utilizando um agitador magnético, acrescentando-se em seguida um excesso de 50 % em mol de ácido cítrico e etileno glicol, para garantir a reação de todos os componentes adicionados. Espera-se até a completa evaporação da água e secagem do precursor. É necessário dizer que amostras preparadas com este precursor apresentam homogeneidade catiônica a nível atômico, tamanho de grãos diminutos e desta forma beneficiam a difusão dos grãos do material, levando a menores temperaturas e tempos de sinterização. Desta forma espera-se obter materiais de alta qualidade, com grãos homogêneos, monofásicos produzidos de maneira mais controlada que os compostos provenientes a partir do método cerâmico de mistura de óxidos e carbonatos.

Para a produção de 10 g do composto $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, as quantidades de nitratos dos íons metálicos, etileno glicol e ácido cítrico são listadas na tabela 2.2.1.

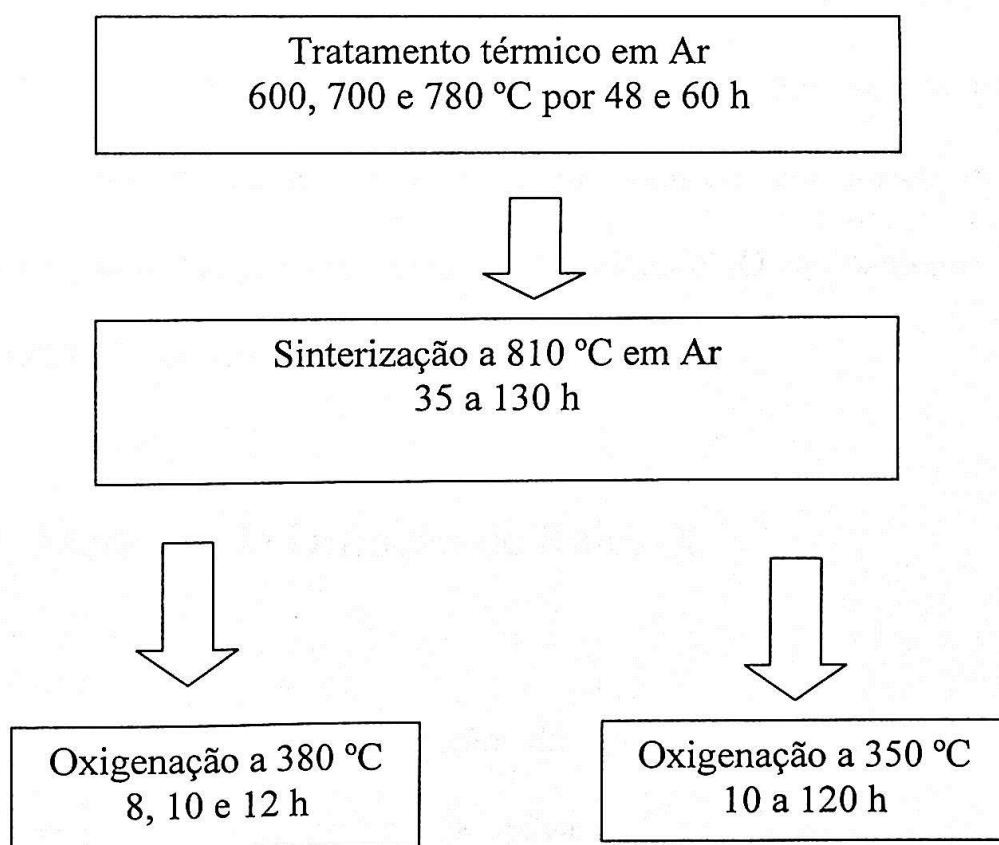
Tabela 2.2.1: Reagentes utilizados para a produção do Pr123 via o método de precursores sol-gel.

Reagentes	Quantidade
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6,0796 g
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	6,9138 g
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	12,4789 g
Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	26,52 g
Etileno glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	7,05 ml

O pó é colocado em um cadinho de alumina e transferido para uma mufla onde tratamentos térmicos, ao ar, de 300 e 500 °C foram realizados para uma evaporação de eventuais resíduos orgânicos provenientes do ácido cítrico e etileno glicol. O pó decorrente deste tratamento térmico inicial foi prensado da mesma maneira que amostras provenientes da mistura de óxidos. A partir de então, tratamentos térmicos diferenciados foram realizados nos pós para acompanhamento da cinética de formação.

2.3 Tratamentos térmicos em atmosferas diferentes

Dois lotes dos pós obtidos através do método de precursores sol-gel foram submetidos a duas diferentes atmosferas. Uma parte foi tratada termicamente ao ar em intervalos de temperatura de 700 a 930 °C, por intervalos de tempo de ~ 60 h. A parte restante do material foi submetida a tratamentos em atmosfera inerte (argônio) em intervalos de 700 a 820 °C, por intervalos de tempo tão longos quanto 130 h. Um esquema do procedimento de tratamento térmico é mostrado abaixo.



Subsequentemente, o material foi submetido a tratamentos térmicos em atmosfera oxidante (fluxo de O_2) em temperaturas que variaram de 300 até 400 °C por intervalos de tempo que variaram desde 5 até 120 h, dependendo da temperatura de oxigenação utilizada.

Taxas de descida da ordem de 0.5 °C/ min foram empregadas em todos os tratamentos térmicos de oxigenação. Somente o tempo de tratamento a temperatura constante foi modificado.

2.4 Medidas de análise termogravimétrica (TGA)

Medidas de Análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas em amostras tratadas em Ar em atmosfera oxidante em um intervalo de temperatura de 20 até 900 °C, para amostras em forma de pó, para observação das regiões de absorção de oxigênio. O equipamento usado foi o NETZSCH (modelo STA409C).

2.5 Medidas de Difração de Raios-X

Medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro modelo Bruker D8 Advanced, pertencente ao laboratório de

materiais GCE, situado no IPEN, para caracterização estrutural. A radiação utilizada foi a de Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), para um intervalo de $5 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passos angulares de 0.02 e 0.05° e com tempos de exposição de 5 a 10 s. Como padrão interno, foi usado o MgO para eventuais correções angulares dos picos de difração. Refinamento dos parâmetros de rede foi realizado através do método dos mínimos quadrados, utilizado um programa de computador da família PC.

2.6 Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$

Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura foram efetuadas para o acompanhamento das propriedades de transporte desses materiais. O método empregado foi o de quatro pontas. As pastilhas foram cortadas na forma de paralelepípedos e nestes quatro fios de cobre, espaçados paralelamente entre si, foram afixados com epoxy de prata. Correntes de excitação de $\sim 1 \text{ mA}$ foram aplicadas nas amostras. Um termômetro de Pt 100 foi usado como meio de obtenção da temperatura. O sistema foi imerso em nitrogênio líquido até a estabilização da temperatura em 77 K . Quando esta foi obtida, começa-se a coleta de dados com o aumento da temperatura. Os sinais de voltagem, tanto da amostra como do

termômetro foram obtidos através de um multímetro Kethley e registrados em um computador PC, através de uma interface do tipo GPIB. Um arquivo do tipo texto foi obtido com os valores de tensão da amostra e do termômetro. Deste modo foi possível obter, através de um ajuste de reta, a temperatura como função da voltagem do termômetro de platina Pt 100. A partir da expressão $R = \rho L/A$ pode-se obter a resistividade do material, onde R é sua resistência em Ohm, L a distância entre os contatos, em cm, onde foi tomada a tensão e A é a secção reta da amostra, em cm^2 .

2.7 Medidas de magnetorresistência $\rho(H, T)$

Medidas de magnetorresistência foram empregadas para o acompanhamento das propriedades de transporte como função do campo magnético. Campos da ordem de 70 kOe foram empregados, utilizando-se um magnetômetro do tipo SQUID, da Quantum Design. Uma ponte ac foi usada como fonte de corrente para estes materiais. A resistência elétrica do material era medida a partir de 5 K, sem campo aplicado, até atingir 300 K. Então um campo de 70 kOe era aplicado e a a resistência elétrica era medida

novamente, até 5 K. Os dados eram fornecidos em um arquivo do tipo ASCII.

2.8 Medidas de magnetização $M(T)$

Medidas de magnetização $M(T)$ dc foram efetuadas em um magnetômetro do tipo SQUID da Quantum Design. Os campos empregados foram de 100 até 70 kOe em intervalos de temperatura de 5 até 300 K. Abaixava-se a temperatura do conjunto sem campo aplicado até 5 K e então aplicava-se o campo de 100 Oe e as medidas de magnetização eram tomadas de 5 até 300 K. Quando era atingida esta última, as amostras eram submetidas a um campo de 70 kOe e $M(T)$ era medida de 300 até 5 K.

3. Resultados e discussão

3.1 Cinética de formação do composto em atmosfera parcialmente oxidante

Para compreender as condições favoráveis para a formação de compostos Pr123, com uma estrutura que possa suportar propriedades supercondutoras, é necessário verificar as possíveis alterações que diversos tratamentos térmicos e atmosferas afetam a formação do material. Os trabalhos presentes na literatura, em sua grande maioria, foram feitos em amostras tratadas termicamente em atmosfera parcialmente oxidante e oxidante e em temperaturas altas [1-4]. Parece importante dizer que estas condições aparentemente não são favoráveis à formação do Pr123 com evidência de propriedades supercondutoras [5-7]. Altas temperaturas e atmosferas parcialmente oxidantes favorecem a ocupação de Pr nos sítios de Ba e vice-versa. Esta ocupação indesejada implica em um parâmetro de rede c menor que o esperado (veja Figura 1.3.2, na página 19). Sendo assim, a discussão aqui feita será iniciada com a cinética de formação do composto Pr123 obtido a partir do método de precursores sol-gel e quando tratado termicamente em atmosfera parcialmente oxidante ou seja, ao ar. Esta

cinética de formação será comparada com a àquela da fase obtida em amostras produzidas através de mistura de óxidos e carbonatos, nas mesmas condições de temperatura e atmosfera.

3.1.1 Amostras obtidas a partir de precursores sol-gel.

Alguns resultados acerca da cinética de formação do composto Pr123 obtido via o método de precursores sol-gel são mostrados nas Figuras 3.1.1 e 3.1.2. Estas figuras apresentam difratogramas de raios-X obtidos em amostras tratadas ao ar e em diversas temperaturas. O tratamento térmico ao qual a amostra foi submetida inicia-se a 700 °C por 48 h. No difratograma de raios-X desta amostra, apresentado na Figura 3.1.1 (a), foram identificadas as reflexões pertencentes a fase binária PrBaO₃, ao CuO e ao BaCO₃. Uma observação cuidadosa desse diagrama revela que as reflexões presentes são relativamente largas e de baixa intensidade, sugerindo uma baixa cristalinidade do material. Nesta etapa do tratamento térmico não há ocorrência das reflexões de Bragg pertencentes a fase pretendida e com estequiometria Pr123.

Aumentando-se a temperatura para 800 °C e mantendo o tempo de tratamento térmico, nota-se alterações no material, como mostrado na

Figura 3.1.1 (b). O material adquire um caráter mais cristalino, evidenciado pelas reflexões estreitas e uma maior relação sinal ruído. Provavelmente o tamanho médio dos grãos presentes no material foi aumentado, como consequência do tratamento térmico em temperaturas mais elevadas. Por outro lado, não foram observadas as reflexões pertencentes ao BaCO_3 , que deve ter reagido e formado outros compostos, e aquelas pertencentes a fase desejada Pr123.

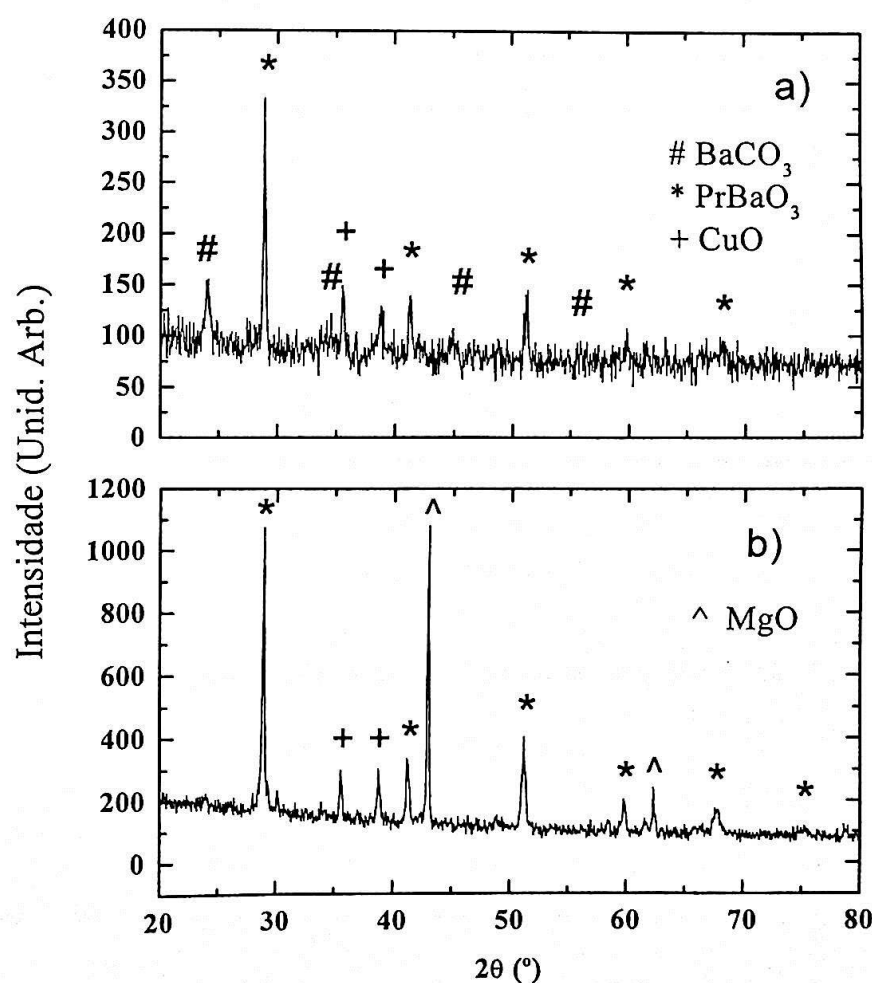


Figura 3.1.1: Difratomogramas de raios-X do Pr123 tratado ao ar: a) 700 °C por 48 h e b) 800 °C por 48 h.

Uma cristalinidade ainda maior é alcançada tratando-se o material a 850 °C. As fases identificadas nos demais difratogramas persistem, como pode ser visto na Fig. 3.1.2 (a).

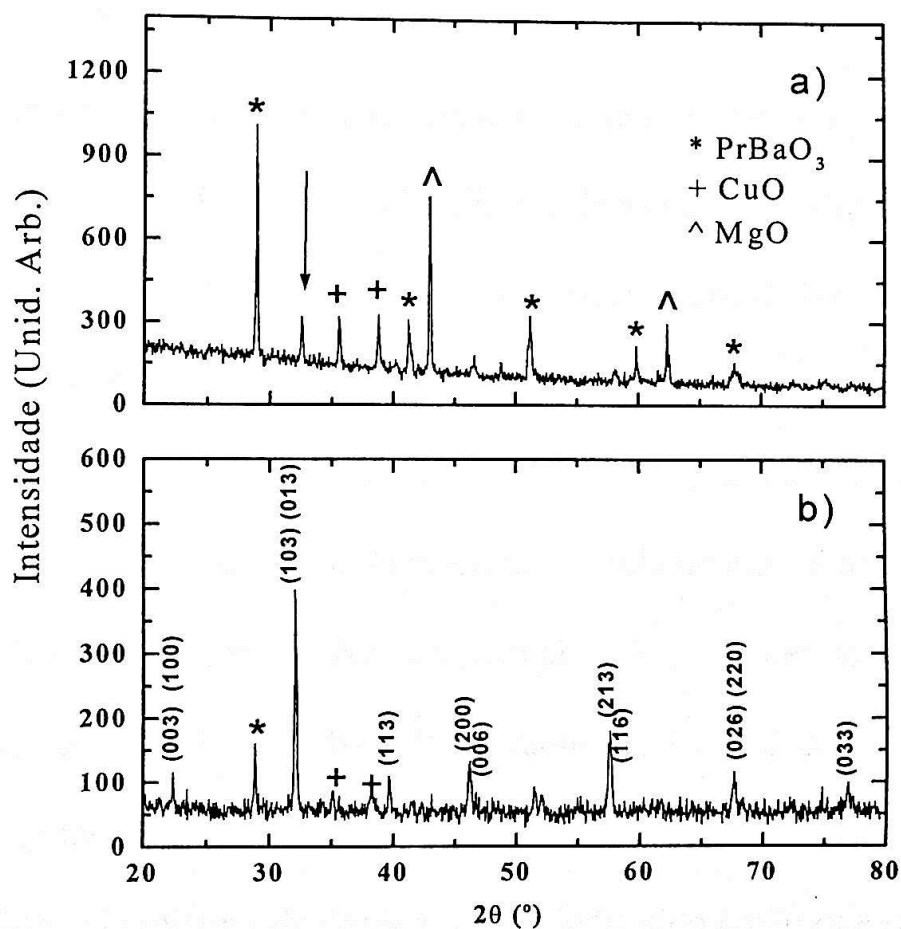


Figura 3.1.2: Difratogramas de raios-X do Pr123 tratado ao ar: a) 850 °C por 48 h; e b) 930 °C por 60 h.

Entretanto, ao redor de $2\theta \sim 32^\circ$ há o aparecimento de uma reflexão que sugere o início da cristalização da fase Pr123. Esta reflexão, que corresponde a mais intensa da fase Pr123, é indicada por uma seta na

Figura 3.1.2 (a). Convém mencionar que esta última temperatura de sinterização é a comumente empregada na decomposição dos óxidos simples, quando os materiais são preparados a partir do método de mistura de óxidos no processo conhecido como calcinação [8,9].

Um tratamento térmico a 930 °C por 60 h, altera de forma significativa o material em estudo, como pode ser observado na Figura 3.1.2 (b). É possível visualizar o início da cristalização do Pr123, com as reflexões de Bragg largas e de baixa intensidades, indicando uma pequena cristalinidade da fase desejada. As reflexões mais intensas pertencentes ao PrBaO_3 e CuO ainda podem ser observadas, sugerindo que o material não é de fase única. O ruído da medida também é alto, mascarando possíveis fases adicionais. Nesta figura já estão presentes as indexações das reflexões da fase Pr123. Esta temperatura de 930 °C corresponde àquela onde a grande maioria dos óxidos supercondutores da família RE123 são produzidos via mistura de óxidos [7-9], indicando então que o método sol-gel não é aparentemente vantajoso para a preparação destes materiais quando a atmosfera utilizada é parcialmente oxidante. Comportamento similar foi obtido também para o mesmo composto preparado a partir de mistura de óxidos, onde a fase desejada é obtida em temperaturas da ordem de 930 °C com as mesmas fases adicionais.

A formação destas fases adicionais e sua estabilidade em altas temperaturas pode ser relacionada com a natureza do precursor utilizado. O método de precursores sol-gel é um processo de preparação de amostras que possibilita uma distribuição mais homogênea dos íons metálicos a nível atômico e tamanho médio de grãos menor que o obtido via mistura de óxidos, possibilitando uma relação área-volume mais vantajosa para a difusão intergrão. Desta forma, em temperaturas mais baixas, ao redor de 800 °C, fases adicionais começariam a ser formadas. Estas seriam energeticamente mais favoráveis que a fase desejada Pr123. Tal estabilidade persistiria mesmo em altas temperaturas. Mais adiante será visto que a atmosfera utilizada nos tratamentos térmicos tem papel fundamental na formação da fase desejada, fornecendo materiais de fase única quando tratados em temperaturas menores que 850 °C.

3.1.2 Amostras obtidas a partir da mistura de óxidos

A figura 3.1.3 mostra o difratograma de raios-X obtido para uma amostra de Pr123 feita através de mistura de óxidos e tratada termicamente a 930 °C por 60 h. Como pode ser visto, a fase predominante é a desejada, mas o material apresenta reflexões correspondentes as fases

adicionais PrBaO_3 e CuO . A baixa cristalinidade do material também pode ser inferida pela presença de reflexões de Bragg largas e com baixas intensidades, resultando em uma baixa relação sinal ruído.

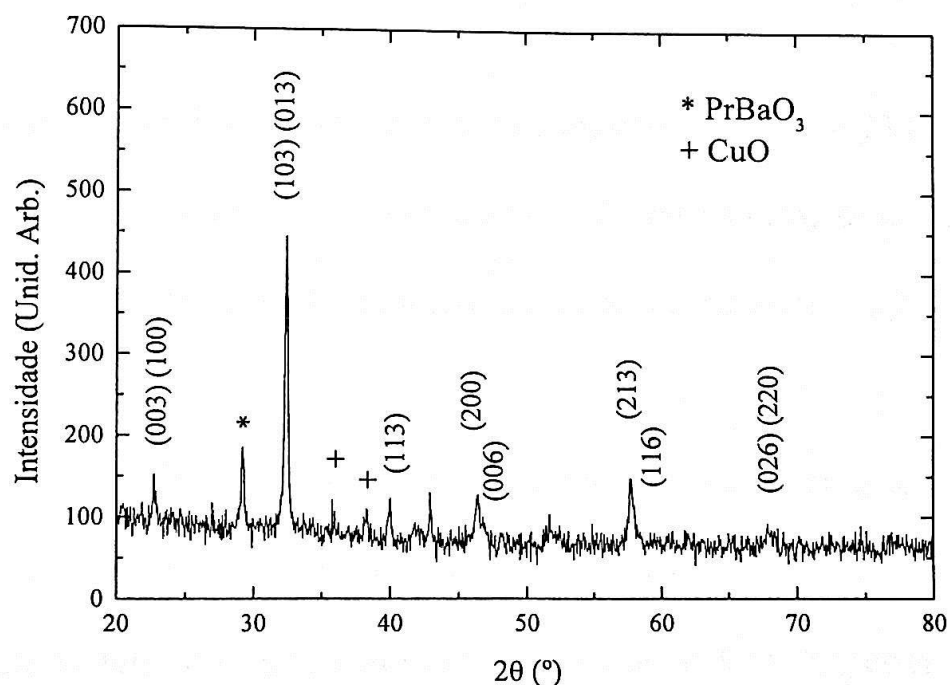


Figura 3.1.3: Difratoograma de raios-X do Pr123 produzido via mistura de óxidos a 930°C por 60 h.

O surgimento destas fases adicionais e as características deste difratograma podem estar relacionados, levando-se em consideração o que foi discutido para o Pr123 produzido ao ar via o método sol-gel. É preciso ressaltar que os tratamentos térmicos feitos aqui passam por passos intermediários, que correspondem aos chamados processos de calcinação e sinterização. A calcinação corresponde então a uma reação inicial onde

carbonatos e óxidos reagem e favorecem a formação de compostos intermediários que podem ser binários ou ternários de estequiometrias diferentes da desejada [10]. Deste modo há uma reação inicial em que os óxidos simples dos metais se combinam e fases mais estáveis tais como o PrBaO_3 podem ser formadas neste estágio. Os resultados de difração de raios-X da Figura 3.1.3 revelam que tratando-se o material a $930\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 h não promove a formação de um material de fase única, sendo necessário mais tempo de tratamento térmico ou uma temperatura mais alta que a utilizada.

Os compostos Pr_{123} produzidos via mistura de óxidos e carbonatos e pelo método de precursores sol-gel foram submetidos a tratamentos térmicos intermediários entre 600 e $930\text{ }^\circ\text{C}$, com passos de $100\text{ }^\circ\text{C}$ entre cada um e intervalos de tempo tão longos quanto 48 h. Entre cada tratamento foi feita uma moagem do pó obtido, por cerca de 1 h, em um moinho de bolas. Em um estudo paralelo, esta fase PrBaO_3 foi produzida através de ambos os métodos utilizados anteriormente. Os resultados da difração de raios-X desta fase binária revelam que ela surge em temperaturas da ordem de $700\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera oxidante. Maiores detalhes acerca da cinética de formação deste material podem ser encontrados no Anexo I. Foi observado também que o grau de cristalinidade dos materiais torna-se maior

a medida que a temperatura dos tratamentos térmicos é aumentada, sem o aparecimento de fases adicionais para temperaturas tão altas quanto 900 °C.

Baseado nos resultados acima mostrados, pode-se concluir então que o procedimento convencional que envolve tratamentos térmicos em temperaturas altas e atmosfera parcialmente oxidante não corresponde ao desejado para a obtenção de um material apresentando a estequiometria Pr123 e de fase única.

Uma alternativa para resolver esta dificuldade requer um procedimento que utiliza atmosfera inerte nos tratamentos de sinterização do material, conforme apresentado a seguir. O uso desta atmosfera implicará em alterações significativas na cinética de formação do composto bem como em sua estrutura cristalina.

Referências

- [1] J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, L. H. Greene, G. W. Hull, B. G. Bagley, E. M. Vogel e Y. Lepage, *Adv. Cer. Mat.* **2**, 498 (1987).
- [2] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang e M. S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
- [3] A. K. Ganguli, C. N. R. Rao, A. Sequeira e H. Rajagopal, *Z. Phys. B* **74**, 215 (1989).
- [4] M. Park, M. J. Kramer, K. W. Dennis e R. W. McCallum, *Physica C* **259**, 43 (1996).
- [5] Z. Zou, K. Oka, T. Ito e Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L18 (1997)
- [6] Z. Zou, J. Ye, K. Oka e Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).
- [7] H. A. Blackstead, J. D. Dow, I. Felner e W. B. Yelon, *Phys. Rev. B* **63**, 094517-1 (2001).
- [8] T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura e S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1989 (1988).

- [9] W. L. Hulst, J. C. Cooley, J. Peterson, J. L. Smith, H. A. Blackstead e J. D. Dow, *Int. J. Mod. Phys.* **12**, 3279 (1998).
- [10] M. Kakihana, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **6**, 7 (1996).

3.2 Cinética de formação do composto Pr123 em atmosfera inerte

Amostras policristalinas de Pr123 foram produzidas através do método de precursores sol-gel e tratadas termicamente em atmosfera inerte, ou seja em Ar, em temperaturas relativamente baixas, menores que 850 °C. O acompanhamento de toda a história de formação do material nessa atmosfera foi feito através da técnica de difração de raios-X. Alguns resultados iniciais dessa caracterização são mostrados nas Fig. 3.2.1 e 3.2.2. Inicialmente o composto foi tratado a 700 °C por 48 h e seu diagrama de raios-X é representado na Fig. 3.2.1 (a). Analogamente ao obtido em tratamentos realizados ao ar, as reflexões de Bragg das fases PrBaO₃, CuO e também BaCO₃ são observadas. Entretanto, já nesta etapa da cinética de formação, há um alto grau de cristalinidade destas fases, indicando a estabilização destas em temperaturas bem menores daquelas utilizadas em tratamentos térmicos realizados ao ar. Ainda não há evidência da formação da fase Pr123.

Aumentando-se a temperatura de tratamento térmico para 780 °C, por um intervalo de tempo de 60 h, a fase Pr123 mostrou ser minoritária, como pode ser observado no difratograma de raios-X da

Figura 3.2.1 (b). Sua reflexão mais intensa está indicada com uma seta.

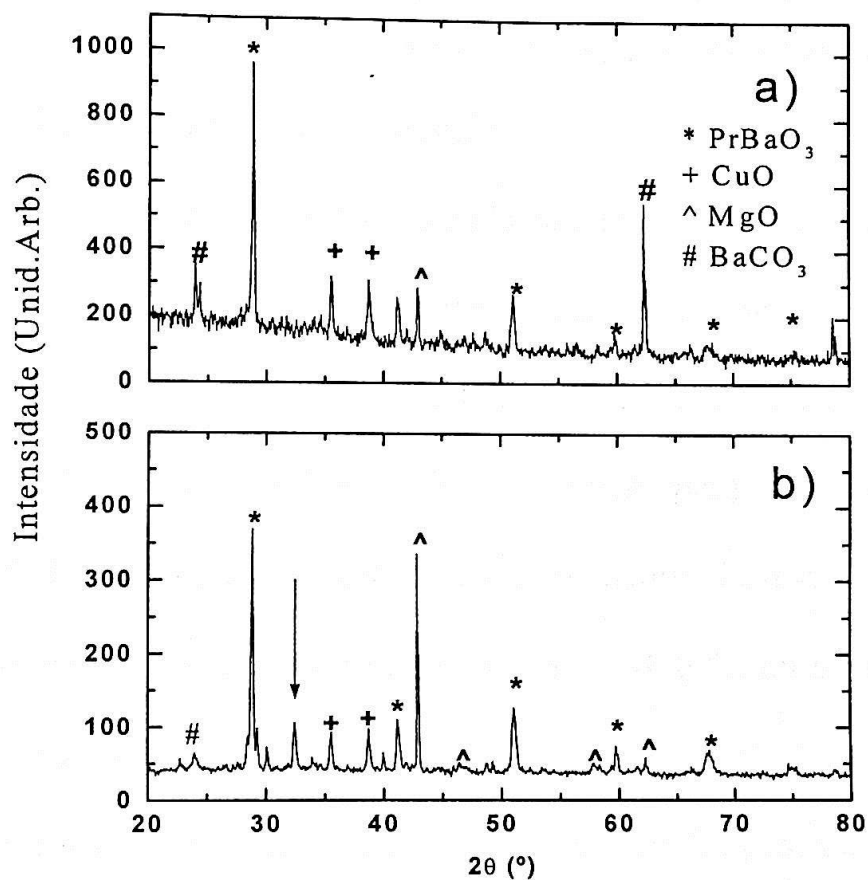


Figura 3.2.1: Difratogramas de raios-X do Pr123 tratado em Ar: a) 700 °C por 48 h, e b) 780 °C por 60 h.

Uma inspeção cuidadosa das reflexões de Bragg deste difratograma revela também a presença de fases como o PrBaO₃ e o CuO, mesmo quando o material foi tratado em atmosfera inerte. Essas fases, com certeza, são as predominantes nos materiais nesse estágio da cinética de formação. A presença do CuO é compreendida como consequência da decomposição dos nitratos dos íons metálicos em óxidos simples e sua

preservação até altas temperaturas. Entretanto, a presença da fase binária PrBaO_3 ainda não é facilmente entendida. Isto levou a um estudo da cinética de formação deste material de forma que sua presença nos resultados da Figura 3.2.1 pudessem ser compreendidos.

Esta fase, que foi produzida também pelo método sol-gel, foi encontrada ser estável em um intervalo grande de temperatura, tão alta quanto $800\text{ }^\circ\text{C}$, quando o material é tratado em atmosfera oxidante (ver Anexo I). Estas condições são necessárias para elevar o estado de valência do Pr de +3 para +4, em atmosfera oxidante. Portanto, a fase Pr123 somente é obtida em temperaturas da ordem de $800\text{ }^\circ\text{C}$ ou superiores e em intervalos de tempo consideráveis, da ordem de 50 h, tempo este e temperatura suficientes para que a fase binária PrBaO_3 possa eventualmente ser decomposta e combinar com outras para a formação do Pr123.

Nota-se também na Figura 3.2.1 que o material não apresenta um grau de cristalinidade alto devido a baixa relação sinal-ruído e as reflexões de Bragg são relativamente largas. Entretanto, alterações significativas ocorrem quando a temperatura de tratamento térmico é elevada para $810\text{ }^\circ\text{C}$, como mostrado na Figura 3.2.2. Nesta temperatura, a estequiometria desejada Pr123 torna-se a fase predominante e há indícios da decomposição das demais fases adicionais e o início da interdifusão dos

óxidos. Aqui, o tempo de sinterização começa a ser modificado para acompanhamento da cinética de formação em temperatura constante.

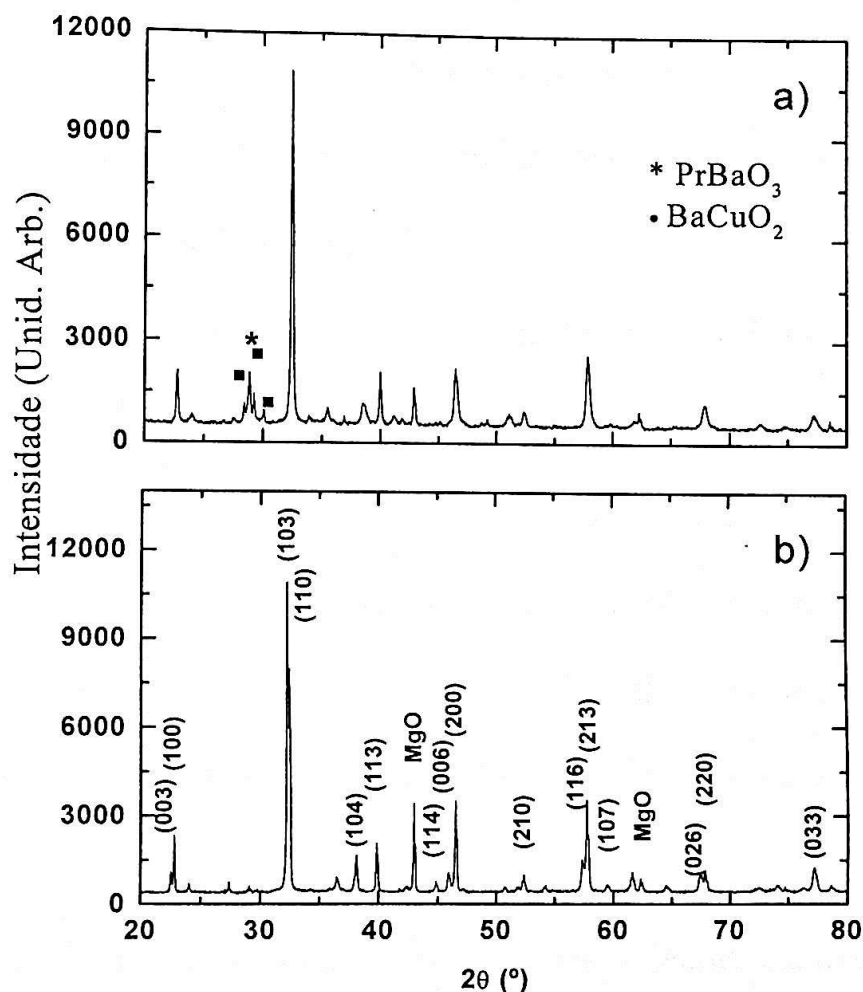


Figura 3.2.2: Difratogramas de raios-X do Pr123 tratado em Ar: a) 810 °C por 35 h; e b) 810 °C por 50 h.

O primeiro tempo de tratamento térmico foi de 35 h, para a temperatura de 810 °C. Mudanças cristalográficas ocorrem, como pode ser observado na Figura 3.2.2 (a). Há a formação da fase Pr123 e também, pela primeira vez observada, a fase BaCuO_2 , como identificada pelas reflexões

que ocorrem na região compreendida entre $2\theta \sim 27$ e 31° , representadas com quadrados, juntamente com a reflexão de maior intensidade do PrBaO_3 , em $2\theta \sim 29^\circ$, representada por um asterisco. Apesar da baixa intensidade, a presença destas fases sugere que não só a temperatura de sinterização, mas também o tempo de tratamento térmico não foram suficientes para a formação do material desejado.

Apesar das fases adicionais, a alta relação sinal-ruído e também as reflexões relativamente estreitas do Pr123 refletem que esta fase apresenta um alto grau de cristalinidade. Na Figura 3.2.2 (b), é apresentado o difratograma de raios-X do Pr123 com suas reflexões indexadas, de forma a facilitar a discussão que se segue. Foi identificado que o material apresenta uma estrutura cristalina tetragonal, pertencente ao grupo de simetria $P4/mmm$.

Com relação a fase Pr123, as suas reflexões características estão presentes na Figura 3.2.2 (a), mas não de forma que correspondam a um material de estrutura cristalina com um parâmetro de rede c robusto, da ordem de 11.80 \AA . As reflexões do tipo $(00l)$ e $(h00)$ encontram-se sobrepostas, de forma que dificilmente podem ser distinguidas. Isto também ocorre com as reflexões dos planos (103) e (110) (ao redor de $2\theta \sim 32^\circ$) que correspondem às reflexões de maior intensidade no difratograma de raios-X.

Levando-se em conta as reflexões identificadas, uma estrutura essencialmente tetragonal é obtida com parâmetros de rede $a = 3.903 \text{ \AA}$, $b = 3.901 \text{ \AA}$ e $c = 11.730 \text{ \AA}$. A sobreposição das reflexões do tipo $(00l)$ e $(h00)$ não está relacionada com a estrutura tetragonal, mas sim com o fato do parâmetro de rede c assumir ou não um valor maior, como será visto mais tarde. Com o aumento do tempo de sinterização, acrescentando-se 15 h, perfazendo-se um total de 50 h, alterações significativas no difratograma de raios-X e na estrutura cristalina ocorrem, como pode ser visto na Figura 3.2.2 (b).

Com 50 h de tratamento térmico, há a completa decomposição das fases BaCuO_2 e PrBaO_3 e a formação do composto Pr123 com as características cristalográficas desejadas. Há a separação das reflexões (103) e (110) ($2\theta \sim 32^\circ$), correspondendo às reflexões mais intensas do difratograma, bem como das reflexões (003) e (100) ($2\theta \sim 22^\circ$) e (200) e (006) ($2\theta \sim 46^\circ$). Este tempo de tratamento térmico (50 h) foi encontrado ser o mínimo necessário para a formação do material desejado, sem qualquer evidência de fases adicionais. Aumentando-se ainda mais o tempo de sinterização, poucas alterações estruturais são observadas, ocorrendo apenas pequenos deslocamentos das posições angulares das reflexões relacionadas ao parâmetro cristalográfico c para ângulos menores. Portanto, a atmosfera

inerte mostrou ser eficiente na obtenção da fase de estequiometria pretendida. Como consequência da natureza do precursor, a temperatura de formação da fase desejada foi atingida em temperaturas menores do que as utilizadas em tratamentos térmicos realizados ao ar. Algumas regiões que estão relacionadas diretamente aos parâmetros cristalográficos a e c foram escolhidas para uma análise mais precisa do comportamento da evolução da estrutura cristalina a medida que estes deslocamentos ocorrem.

Determinadas reflexões em $2\theta \sim 36, 42$ e 62° são atribuídas ao MgO, usado como padrão interno, para correções de eventuais desvios das reflexões. A partir destes resultados, pode-se obter informações acerca da estrutura cristalina do material, como função do tempo de sinterização em atmosfera inerte.

3.3 Influência do tempo de tratamento térmico na estrutura cristalina do Pr123

Além da obtenção da fase desejada, é importante obter informações acerca de como o tempo de tratamento térmico de sinterização, em atmosfera inerte, altera a estrutura cristalina do material. A primeira região de interesse nessa discussão é aquela onde ocorrem as reflexões

pertencentes aos planos (100) e (003), ao redor de $2\theta \sim 23^\circ$. A Figura 3.3.1 apresenta o diagrama de raios-X do Pr123 tratado a 810°C para diferentes tempos de sinterização em Ar, para esta região.

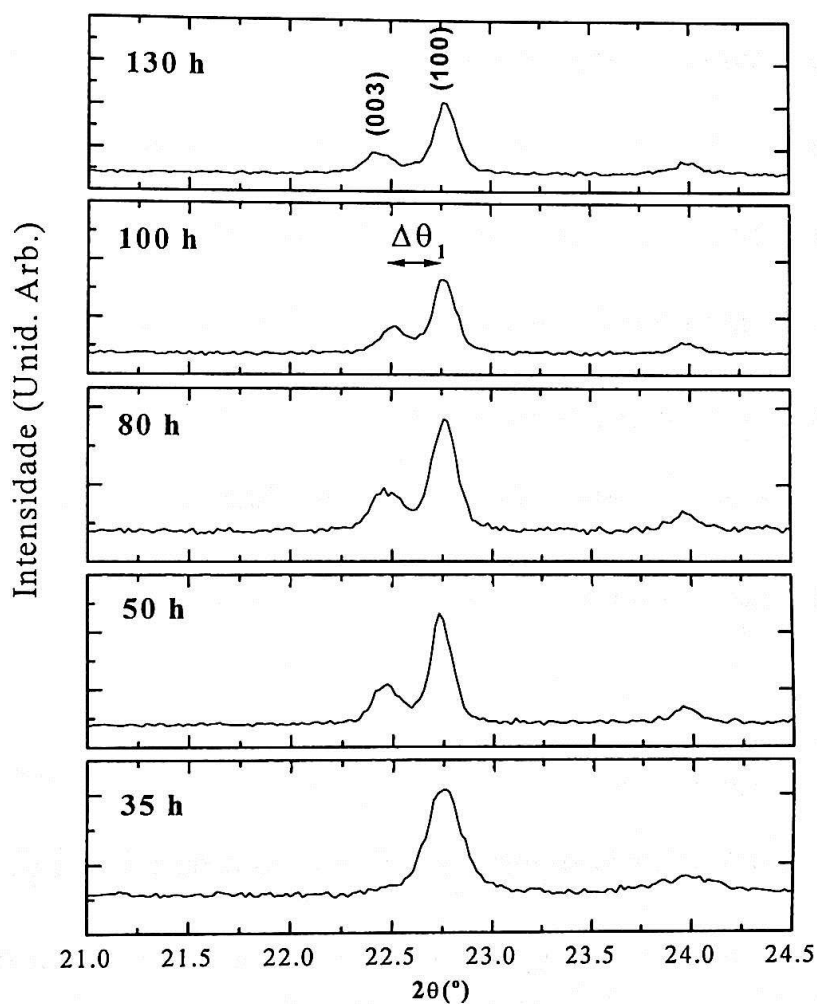


Figura 3.3.1: Reflexões dos planos (003) e (100) para o Pr123 submetido a vários tempos de tratamento térmico a 810°C em atmosfera inerte.

Estas reflexões estão sobrepostas para o tratamento de 35 h, como observado anteriormente. Entretanto, aumentando-se o tempo de tratamento térmico, há a separação destas reflexões, comportamento este

mantido para tempos maiores que 35 h. Uma análise cuidadosa desta figura revela que há pequenos deslocamentos da reflexão (003) para a esquerda a medida que o tempo de tratamento térmico é aumentado.

Este comportamento é um indicativo de que o parâmetro de rede c está aumentando com o aumento do tempo de sinterização. A outra reflexão (100) aparentemente não sofreu alterações significativas em sua posição, indicando que o parâmetro de rede a , relacionado a ela, não se altera de forma apreciável nestes experimentos. Como uma análise adicional da figura, a distância angular entre esses picos, que esta representada na Figura 3.3.1 como $\Delta\theta_1$, poderia estar relacionada com a posição dos íons Ba^{+2} e Pr^{+3} na estrutura cristalina do Pr123, ou com a saída de oxigênio do sistema.

Se os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} estão em seus sítios originais, esta distância pode revelar se o tempo de tratamento térmico tende a favorecer a troca ou não deles, entre seus sítios. Na Figura 3.3.2, $\Delta\theta_1$ é acompanhada em função do tempo de tratamento térmico. Como pode ser observado, o material submetido a um tempo de 35 h corresponde àquele com um parâmetro de rede c menor, com a superposição das reflexões, levando a uma distância nula entre os picos. A medida que o tempo de sinterização é

aumentado, a distância é modificada, passando desde o valor nulo para 35 h até um valor de 0.35° para 130 h.

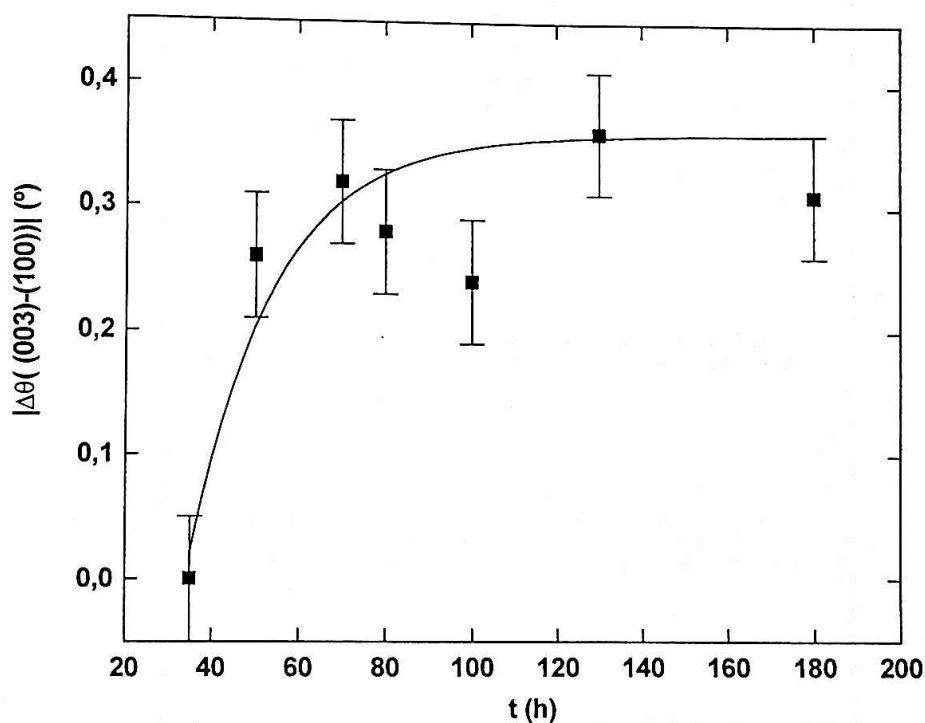


Figura 3.3.2: Diferença $\Delta\theta_1$ entre as reflexões dos planos (003) e (100) como função do tempo de tratamento térmico em atmosfera inerte.

Outra região de interesse, também relacionada com os parâmetros de rede a e c é aquela ao redor de $2\theta \sim 46^\circ$, onde as reflexões dos planos (006) e (200) estão presentes, como indicado na Figura 3.3.3. O comportamento com relação aos deslocamentos é o mesmo daquele acima discutido, ou seja, a reflexão (006) desloca-se para a esquerda a medida que

o tempo de sinterização é aumentado, reforçando a evidência que o parâmetro de rede c está assumindo valores maiores.

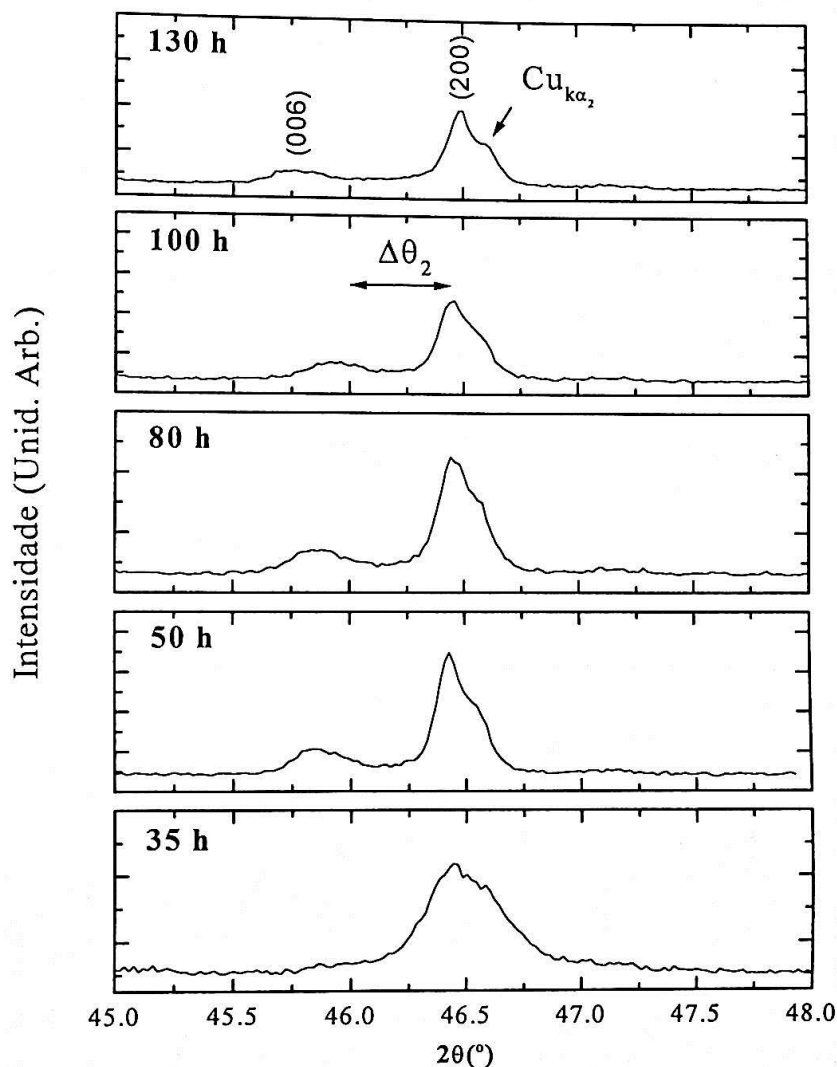


Figura 3.3.3: Reflexões dos planos (006) e (200) para o Pr123 submetido a vários tempos de tratamento térmico a 810 °C em atmosfera inerte.

O parâmetro de rede a parece não ser alterado com o aumento do tempo de sinterização, pois a posição angular de sua reflexão correspondente, a (200), não se altera de forma significativa. Nesta figura, ainda é possível perceber as reflexões devido a radiação K_{α_2} do Cu, mais a

direita do plano de Bragg (200), indicado no difratograma, com uma intensidade relativa de $\sim 50\%$. Isso confirma o alto grau de cristalinidade do composto. A distância $\Delta\theta_2$ entre estas reflexões comporta-se da mesma forma que $\Delta\theta_1$ (ver Figura 3.3.1).

Para 35 h, a distância é nula como esperado, mas a partir de 50 h, como visto na Figura 3.3.4, a distância assume um valor diferente de zero, tendo um valor praticamente constante ao redor de 0.55° , confirmando então que tratamentos prolongados em Ar tendem a estimular o parâmetro de rede c a assumir valores maiores.

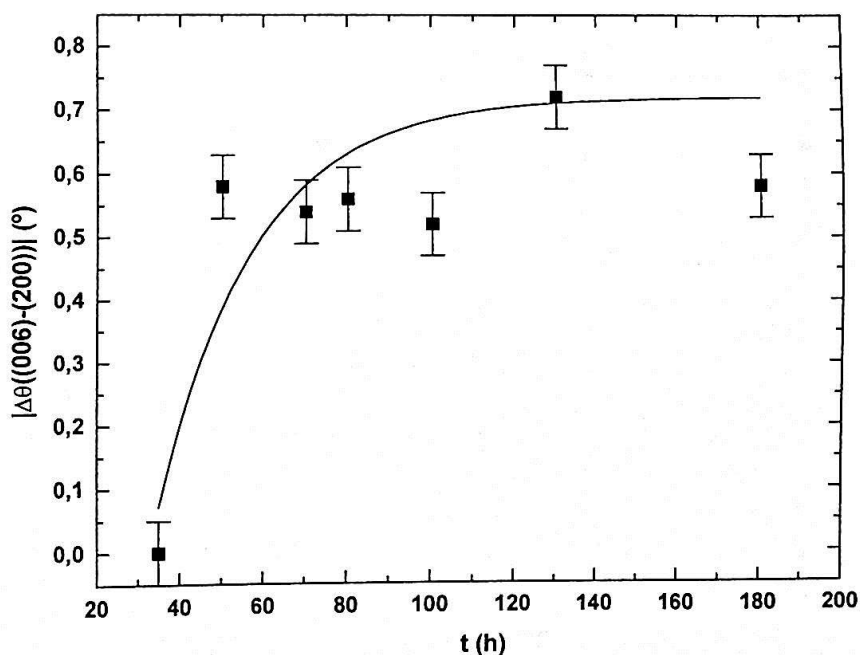


Figura 3.3.4: Diferença $\Delta\theta_2$ entre as reflexões dos planos (006) e (200) como função do tempo de tratamento térmico em atmosfera inerte.

Este comportamento também pode ser acompanhado através das modificações das reflexões mais intensas do difratograma.

Na região $2\theta \sim 32^\circ$, há as reflexões (103) e (110) . O mesmo comportamento, observado nas demais regiões, é observado também nesta, conforme mostrado na Figura 3.3.5. Nela, a variação de magnitude do parâmetro de rede c é mais evidente. A medida que o tempo de tratamento térmico é aumentando, a distância entre as reflexões $\Delta\theta_3$ aumenta, permanecendo ao redor de 0.19° .

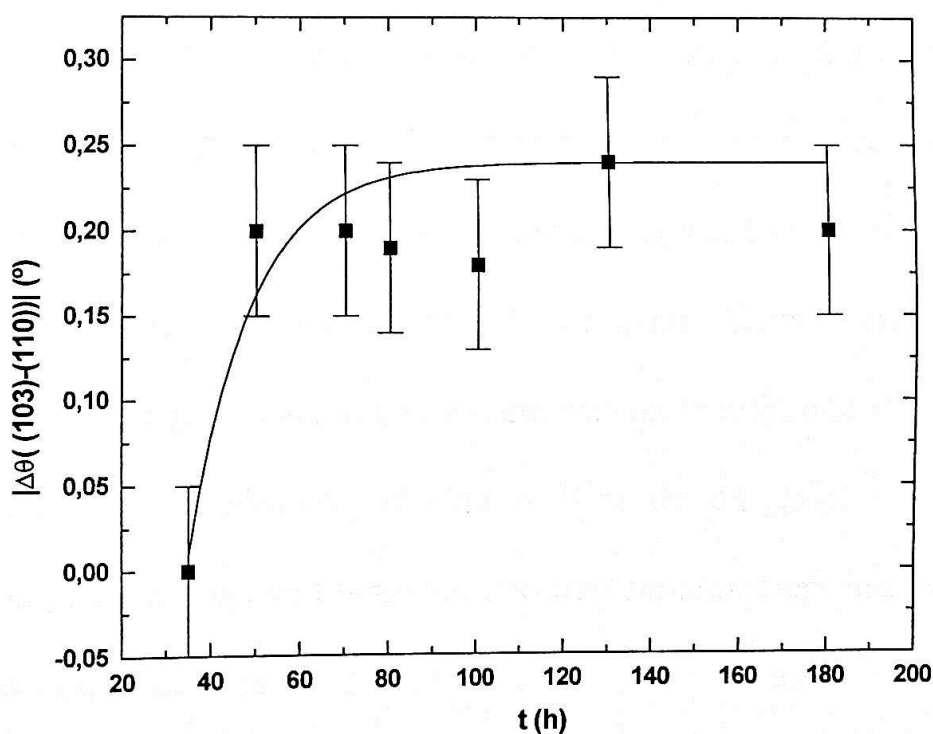


Figura 3.3.5: Diferença $\Delta\theta_3$ entre as reflexões dos planos (103) e (110) como função do tempo de tratamento térmico em atmosfera inerte.

Desta forma, variações nas distâncias destas reflexões estão mais relacionadas com as variações no parâmetro de rede c do que com modificações nos parâmetros de rede a e b . Como o sistema é essencialmente tetragonal, a reflexão (110) não sofre deslocamentos de sua posição angular, visto que o parâmetro de rede a não se altera de modo apreciável. Sendo assim, a variação angular sofrida pela reflexão (103) é decorrente somente de alterações do parâmetro cristalográfico c , comportamento este refletido em $\Delta\theta_3$.

De acordo com estes resultados, a ocupação dos íons Ba^{+2} e Pr^{+3} , na rede cristalina, parece não ser alterada a medida que o material é submetido a tempos prolongados de tratamento térmico em atmosfera inerte. Além disto, o composto provavelmente assume uma estrutura cristalográfica ideal, com um parâmetro c maior. O material assume uma estrutura cristalina tetragonal, característica de membros da família que não possuem propriedades supercondutoras, devido a falta de oxigênio nas cadeias, promovida pelo prolongado tratamento térmico em atmosfera inerte. Assim, não há promoção de uma região localmente oxidante perto das cadeias, que poderia promover a troca dos íons entre si. Convém lembrar que os raios iônicos dos íons Pr^{+3} e Ba^{+2} são semelhantes [1], (1.12 e 1.42 Å, para coordenação VIII, respectivamente) de forma que a troca entre eles seria

promovida por uma oxigenação das cadeiras, de forma que facilmente o íon Pr poderia ocupar o sítio do Ba, e vice-versa. É interessante notar que esta ocupação pode ocorrer, a priori, sem que o Pr assumira outro estado de valência, bastando as cadeias de CuO absorverem mais oxigênio, da atmosfera utilizada no tratamento térmico do material.

Como também pode ser observado na Figura 3.2.2 (b) na página 47, algumas reflexões do difratograma não foram indexadas. Elas correspondem àquelas que ocorrem nos ângulos $2\theta \sim 24, 27.3$ e 28.9° . Estas reflexões são muito menos evidentes no difratograma mostrado no trabalho de Zou et al. [2], mas podem conter informações importantes, se consideradas como resultado de alterações estruturais decorrentes de mudanças no parâmetro de rede c . De fato, para compostos que não apresentam este parâmetro maior que 11.80 \AA , estas reflexões não são observadas. Elas não estão presentes também quando o material é submetido a tratamentos térmicos realizados em atmosfera oxidante, atmosfera esta responsável pela absorção de oxigênio nas cadeias de CuO, e que atua no sentido de diminuir o parâmetro de rede cristalográfico c . Através de um estudo de difração de nêutrons em monocristais de Pr123 [3], foi possível acompanhar as diferenças cristalográficas entre cristais crescidos a partir do método do fluxo e TSFZ. Através desta técnica pode-se

obter mais informações acerca de algumas reflexões que estariam presentes em nossos difratogramas.

A radiação utilizada naquele estudo foi a de MoK_α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) [3]. Analisando assim as reflexões de difração de neutrons, foi possível estimar a distância entre os planos d , através da relação de Bragg, $2d\sin \theta = \lambda$. Para uma verificação inicial, as seguintes reflexões foram escolhidas: (006), que corresponde a mais intensa, (003), (005) e (007). Para este conjunto de planos foram obtidas as seguintes distâncias interplanares $d \sim 2.046, 3.883, 2.376$ e 1.775 \AA , respectivamente. Considerando, agora, que nossos difratogramas de raios-X foram realizados com radiação CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), pode-se estimar a posição angular dessas reflexões, em 2θ , e atribuir a elas os planos correspondentes. Fazendo-se isso, tem-se as seguintes posições angulares, em $2\theta \sim 44.23, 22.88, 37.83$ e 51.43° , respectivamente. As duas primeiras estão relacionadas com as reflexões (006) e (003), mas somente a reflexão em $2\theta = 51.43^\circ$ poderia ser indexada para o plano (007). Não há nenhuma reflexão em 37.83° , portanto o plano (005) não pode ser utilizado para indexação. Há algumas reflexões ao redor de $2\theta \sim 30^\circ$ que não podem ser atribuídas nem aos planos do tipo (00 l) nem a fases adicionais no material,

pois não correspondem as reflexões dos picos mais intensos de PrBaO_3 , BaCuO_2 e CuO .

Devido ao alto grau de cristalinidade do material, estas reflexões poderiam estar presentes devido a radiação CuK_β das reflexões mais intensas do difratograma, que seriam pertencentes aos planos (103) e (110) . Utilizando $\lambda_{\text{K}\beta} = 1.3922 \text{ \AA}$, e a lei de Bragg, tem-se $2\theta_{(103)} = 28.98^\circ$, e $2\theta_{(110)} = 29.21^\circ$, valores muito próximos dos observados 28.99 e 29.18° . Levando-se em conta que o erro cometido é da ordem do passo angular das medidas (0.02°), estamos dentro da margem possível e as reflexões podem ser associadas a radiação $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$ dos picos mais intensos.

Através de um refinamento de parâmetros de rede, a partir do método dos mínimos quadrados, considerando as reflexões indexadas na Figura 3.2.2 (b) na página 47, obteve-se os parâmetros cristalográficos listados na Tabela 3.3.1, para os vários tempos de sinterização. Como pode ser observado, a estrutura cristalina desses materiais é essencialmente tetragonal para todos os tempos de tratamento térmico, reforçando o fato que as reflexões do tipo $(h00)$ não sofreram grandes alterações a medida que o tempo de sinterização era modificado. Estes resultados também justificam a ausência de reflexões do tipo $(0k0)$ nos difratogramas de raios-X. Se a e b assumissem magnitudes diferentes, deslocamentos nas reflexões $(h00)$

provavelmente ocorreriam levando a presença de reflexões adicionais nos difratogramas.

Tabela 3.3.1: Valores dos parâmetros cristalográficos a , b e c como função do tempo de tratamento térmico em atmosfera inerte.

tempo (h)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
35	3.903(2)	3.901(2)	11.730(3)
50	3.911(1)	3.909(2)	11.870(2)
70	3.904(2)	3.906(5)	11.860(5)
80	3.904(1)	3.905(3)	11.857(3)
100	3.906(1)	3.905(2)	11.846(2)
130	3.903(1)	3.904(2)	11.885(1)

O parâmetro de rede c modificou-se, passando de um valor mínimo de 11.73 Å, para um tempo de sinterização de 35 h, até atingir um valor ao redor de ~ 11.88 Å, para 130 h. Duas hipóteses podem ser levantadas a respeito deste parâmetro de rede assumir um valor maior: a) a troca entre os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} é inibida a medida que o tempo de sinterização aumenta, ou seja, a tendência é que os íons permaneçam em seus sítios originais e tratamentos prolongados não alteram este comportamento; e b) a saída de oxigênio na estrutura promove a alteração do

parâmetro de rede c . Como discutido por Zou et al.[1], a troca entre os íons pode ser inibida usando-se atmosfera inerte. Esta troca seria a responsável pela degradação das propriedades supercondutoras nos membros que possuem íons terra-rara mais leves como o La e o Nd [4-7]. Mas, como também discutido por eles, a medida que o oxigênio é introduzido no sistema, há a diminuição do parâmetro de rede c . Portanto, dos resultados apresentados aqui, ainda é difícil dizer qual hipótese prevalece levando-se em consideração apenas as alterações cristalográficas observadas.

Através de tratamentos térmicos em atmosfera inerte, a 810 °C e tempos prolongados de no mínimo 50 h, foi possível obter materiais de fase única, e com uma estrutura cristalográfica com um parâmetro cristalográfico c robusto, da ordem de 11.88 Å. O precursor do tipo sol-gel mostrou ser vantajoso na obtenção de materiais monofásicos em temperaturas de sinterização mais baixas que 900 °C, esta geralmente empregada na síntese de estado sólido convencional. A estrutura cristalina do material é tetragonal, com os parâmetros a e b muito parecidos, como devem ser para membros desta família de supercondutores que possuem propriedades isolantes e antiferromagnéticas.

Uma vez obtido o material de fase única, o passo seguinte é a oxigenação do mesmo, procedimento necessário para que o material adquira

propriedades metálicas e, eventualmente, supercondutoras. O nosso estudo nesse sentido é descrito a seguir.

Referências

- [1] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [2] Z. Zuo, K. Oka, T. Ito e Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L18 (1998).
- [3] J. Ye, Z. Zou, K. Oka, Y. Nishihara and T. Matsumoto, *J. Alloys Compounds* **288**, 319 (1999)
- [4] T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura e S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1989 (1988).
- [5] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki e H. Asano, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L57 (1988).
- [6] W. H. Tang e J. Gao, *Physica C* **315**, 66 (1999).
- [7] H. M. Luo, B. N. Lin, Y. H. Lin, H. C. Chiang, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu, T. J. Lee, H. C. Ku, C. H. Liu, H. C. I. Kao, J. B. Shi, J. C. Ho, C. H. Chang, S. R. Huang e W. H. Li, *Phys. Rev. B* **61**, 14825 (2000).

3.4 Influência da oxigenação na estrutura cristalina do $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$

Como discutido anteriormente, a introdução de oxigênio nas cadeias de CuO promove a transição tetragonal-ortorrômbica, condição necessária para que compostos da família RE123 apresentem temperaturas críticas supercondutora T_c diferentes de zero [1, 2]. Enquanto os membros supercondutores da família $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ com íons de terra-rara pesados podem ser submetidos a tratamentos em temperaturas altas e atmosfera oxidante, os membros leves (La, Nd e Pr) necessitam de condições específicas de tratamento de oxigenação [3-6]. Nestes últimos, devido ao fato de que o raio iônico do íon RE é muito semelhante ao do Bário, é comum a troca entre esses íons, levando a formação de soluções sólidas do tipo $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [7-10]. Portanto, baixas temperaturas de oxigenação e tempos controlados poderiam, a priori, fornecer as condições necessárias para que o material não apresente fases adicionais e mostre evidência de supercondutividade. Acerca deste ponto, é fundamental entender como o oxigênio é absorvido na estrutura cristalina do Pr123. Isto pode ser feito através de um estudo envolvendo a chamada análise termogravimétrica (TGA).

Sendo assim, o Pr123, que foi submetido anteriormente a um tratamento térmico em atmosfera inerte a 810 °C, foi colocado em uma balança dentro de um forno. A variação de sua massa foi acompanhada a medida que a temperatura é variada, em atmosfera oxidante. A variação de massa então é relacionada com a absorção de oxigênio pelo material. Para os materiais produzidos via o método de precursores sol-gel, esta absorção foi acompanhada em um intervalo de temperatura de 20 até 800 °C, em atmosfera oxidante, com uma taxa de subida de 3 °C/min. A curva de TGA obtida está representada na Figura 3.4.1. Nela está indicada a subida da temperatura com setas para a direita, e a descida, com setas para a esquerda.

Uma inspeção cuidadosa dessa curva revela que até ~ 250 °C há uma leve perda de massa do material, que pode estar relacionada com a perda de água adsorvida na superfície do pó. Com o aumento da temperatura, há uma grande absorção de oxigênio entre 300 e 400 °C. A partir de então o material perde massa até 800 °C. No processo de descida da temperatura, há pouca variação na curva de TGA, de forma que a massa do material é praticamente constante a partir de 400 °C. Convém esclarecer que acima de 400 °C o material apresenta fases adicionais como PrBaO₃ e CuO (difratogramas de raios-X não mostrados). Em todo o processo há um aumento relativo de ~ 2 % de massa do material.

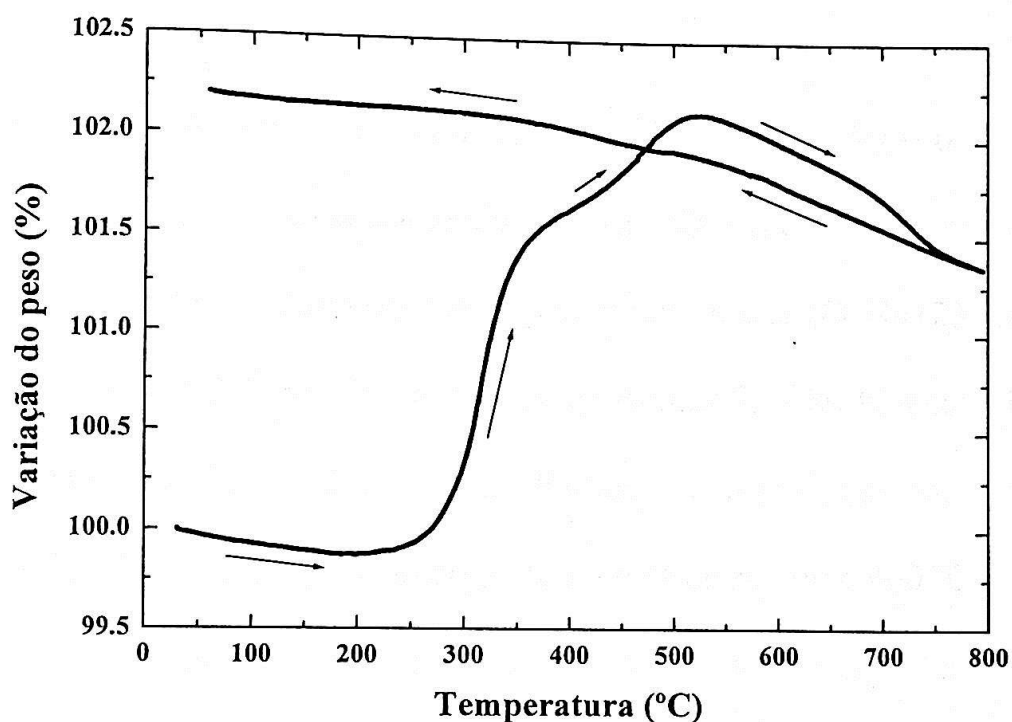


Figura 3.4.1: Curva de TGA do $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ em atmosfera oxidante.

Portanto a escolha da região para o tratamento térmico de oxigenação é aquela onde não há formação destas fases adicionais e onde há uma taxa alta de absorção de oxigênio. Estas variações na massa do material devem corresponder a diferentes concentrações de oxigênio no mesmo.

Uma estimativa da quantidade de oxigênio y absorvida pelo sistema pode ser obtida através da fórmula $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, levando-se em conta a alteração no peso molecular do material a medida que mais oxigênio é absorvido. Assumindo que o material possui uma estrutura tetragonal e que é o mais isolante possível, devido ao longo tempo de sinterização em Ar

no qual foi submetido, podemos assumir que o mesmo tem $y \approx 1$. Dos resultados apresentados há um aumento de $\sim 2\%$ da massa do material até $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$. Isto equivale a um conteúdo de oxigênio $7-y = 6.78$, portanto sendo consistente com o conteúdo de oxigênio necessário para que outros membros da família apresentem supercondutividade (O Nd123, de acordo com a Figura 1.2.3, na página 8, para apresentar $T_c \sim 80\text{ K}$, necessita de um conteúdo de oxigênio $7-y \sim 6.8$). Portanto, a região que foi considerada como ideal para a oxigenação do material está entre 300 e $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Um monitoramento do tempo de sinterização em atmosfera oxidante forneceria a condição ideal para que a troca entre os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} ainda possa ser inibida, mesmo nesta atmosfera. Convém esclarecer que tanto o tempo de subida de temperatura como o de descida permaneceram inalterados nestes experimentos, sendo de 1 e 6 h respectivamente. As alterações nos tratamentos térmicos somente são efetuadas no tempo onde a temperatura não é modificada ("plateau" de temperatura). Portanto, o estudo cristalográfico destes materiais nas temperaturas escolhidas, fornece o ponto de partida para acompanhamento das alterações estruturais com o tempo de oxigenação que o material é submetido.

Este estudo foi realizado analisando diferentes regiões dos difratogramas de raios-X do material, tratado em diferentes tempos e para as seguintes temperaturas: 300, 350 e 380 °C. As regiões de interesse são aquelas que estão relacionadas diretamente com os parâmetros cristalográficos a e c , onde apresentam as reflexões dos planos $(00l)$ e $(h00)$. Iniciaremos a discussão da influência da atmosfera oxidante, a partir da temperatura mais alta de oxigenação que é de 380 °C.

3.4.1 Alterações cristalográficas a 380 °C

Alterações significativas podem ser observadas nas amostras tratadas a 380 °C em atmosfera de O_2 como mostra a Figura 3.4.2. Nesta Figura são mostrados os difratogramas de raios-X do Pr123 na região compreendida entre $2\theta \sim 21$ e 25° , região esta onde estão presentes as reflexões dos planos (003) e (100) . Como visto anteriormente, para o material tratado em atmosfera inerte, por 130 h, estas reflexões podem ser claramente distinguidas, evidenciando que o parâmetro cristalográfico c é robusto. Quando o material é submetido a um tratamento térmico em O_2 , por um tempo de “plateau” de 1h (correspondendo a um tempo total de tratamento de 8 h), como consequência da diminuição do parâmetro c e

aumento do parâmetro a , há o início da superposição das reflexões (003) e (100) . A direita da reflexão (100) surge uma terceira reflexão que poderia estar associada ao parâmetro cristalográfico b , correspondente portanto a um plano do tipo $(0k0)$, não sendo portanto a reflexões devido a radiação $\text{Cu}_{k\alpha 2}$.

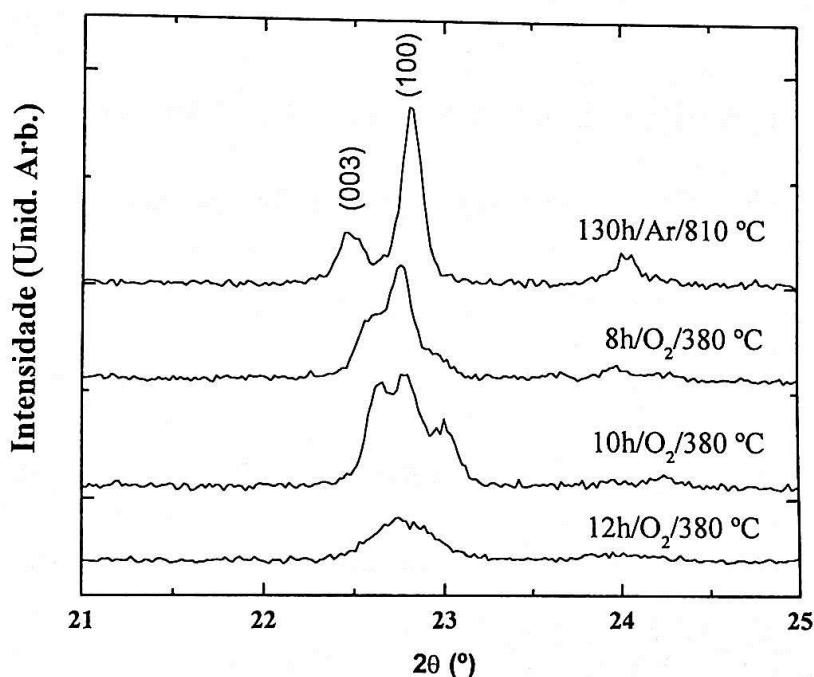


Figura 3.4.2: Reflexões pertencentes aos planos (003) e (100) para amostras de Pr123 tratadas sob diferentes condições.

O aumento do tempo de oxigenação de 8 h para 10 h (3 h de “plateau”) resulta em alterações nas reflexões de forma mais clara. Por exemplo, as reflexões (003) e (100) estão suficientemente separadas em 2θ e podem ser agora bem distinguidas. Entretanto, suas intensidades relativas são diferentes em relação a amostra submetida a um tratamento de 8 h em

O₂. A reflexão mais a direita, provavelmente relacionada ao plano (010), evidencia-se de forma mais clara nesta amostra. Como ela não corresponde a reflexão devido a radiação Cu_{Kα2}, espera-se que a mesma corresponda a uma reflexão apenas relacionada ao parâmetro de rede *b*.

Aumentando-se ainda mais o tempo de tratamento de oxigenação, para 12 h, novas informações podem ser obtidas neste sistema. Como uma característica clara da diminuição do parâmetro cristalográfico *c*, há a superposição completa dos picos (003) e (100) e o desaparecimento da reflexão mais a direita e que deveria corresponder ao plano de Bragg (010). A intensidade deste conjunto de reflexões também diminuiu com o aumento do tempo de tratamento de oxigenação. É nítido que a estrutura passou por mudanças estruturais profundas apesar do pouco tempo de tratamento térmico.

Alterações similares às citadas acima também foram observadas em relação a outros conjuntos de reflexões, tais como a (006) e a (200), que ocorrem ao redor de $2\theta \sim 46^\circ$ e que são mostradas na Figura 3.4.3. Começando com o tratamento em argônio, as reflexões estão separadas em 2θ e há uma terceira reflexão à direita do (200). Ela corresponde a reflexão do mesmo plano (200) mas para a radiação Cu_{Kα2}. Para este conjunto de reflexões, o comportamento é muito similar ao observado para o conjunto de

reflexões (003) e (100) (ver Figura 3.4.2) mas as alterações são bem mais pronunciadas, principalmente para o tratamento de 10 h.

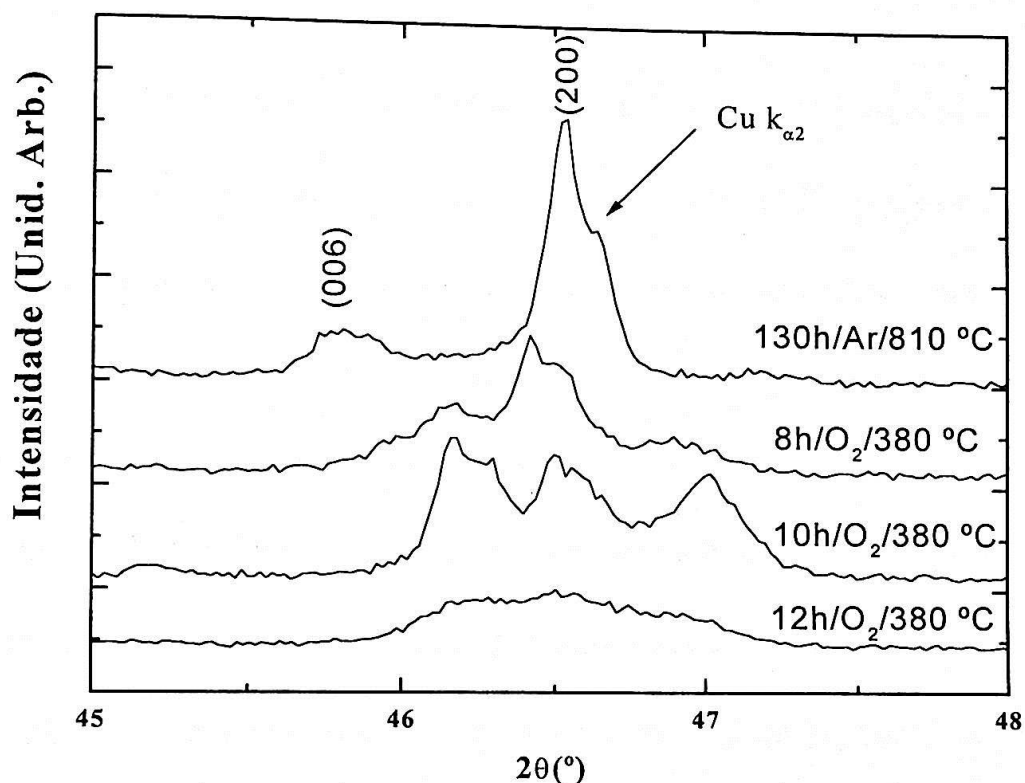


Figura 3.4.3: Reflexões pertencentes aos planos (006) e (200) para amostras de Pr123 tratadas em diferentes condições.

Como pode ser visto, a reflexão mais a direita do plano (200) está presente e pode ser distinguida das demais. Aumentando-se o tempo de oxigenação para 12 h, novamente há a superposição das reflexões, impossibilitando a identificação de planos distintos. De fato, este resultado sugere que o material apresenta uma larga distribuição de parâmetros de rede a , b e c ou que os domínios cristalográficos que apresentam coerência de

fase foram significativamente reduzidos. O material é submetido a alterações consideráveis em períodos relativamente curtos de tratamentos térmicos de oxigenação mas em temperaturas altas o suficiente para uma absorção significativa de oxigênio.

De fato, se acompanharmos a transição tetragonal-ortorrômbica T-O nos membros supercondutores mais próximos do Pr, por exemplo Nd e La [2, 6], notaremos que ela é acompanhada de alterações nas posições angulares das reflexões citadas anteriormente. Essas posições angulares deslocam-se no sentido oposto. Este deslocamento nas posições angulares somente pode ser observado quando o material é submetido a tempos mais prolongados de tratamento térmico e em baixas temperaturas, da ordem de ~ 300 °C. No caso do Pr123, obtido através de precursores sol-gel e submetido aos tempos e temperatura de oxigenação citados acima há alterações significativas na estrutura cristalina de forma a dificultar o reconhecimento das reflexões. Considerando então as reflexões que puderam ser identificadas, dos difratogramas de raios-X destas amostras, foram obtidos os parâmetros de rede cristalográficos que estão listados na tabela 3.4.1.

Tabela 3.4.1: Parâmetros cristalográficos a , b e c do Pr123 submetido a 380 °C, em atmosfera oxidante, para diversos tempos de tratamento de oxigenação.

Tempo (h)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
8	3.929(4)	3.869(5)	11.73(1)
10	3.926(5)	3.865(7)	11.69(1)
12	3.915(4)	3.877(4)	11.68(1)

Baseado nesses resultados, algumas considerações podem ser feitas. O aumento do tempo de oxigenação tende a diminuir o parâmetro cristalográfico c de forma acentuada provavelmente devido a absorção de oxigênio pelo sistema. Há pequenas alterações nos parâmetros a e b de um tratamento para outro. A estrutura cristalina do material é essencialmente ortorrômbica, como esperado para todos os membros desta família de supercondutores submetidos a tratamentos em atmosfera oxidante. A magnitude do parâmetro de rede c é em geral menor do que a obtida por Zou et al. [4], em monocristais supercondutores de Pr123 que apresentam uma estrutura ortorrômbica. Nestes monocristais o parâmetro mantém-se praticamente inalterado com o tratamento em O_2 , sendo este da ordem de 11.77 Å. Pode-se então concluir que para esta temperatura de oxigenação de 380 °C há modificações consideráveis na estrutura cristalina do material. O tempo de tratamento também é responsável por estas

alterações, pois os parâmetros cristalográficos são modificados com o aumento do tempo de tratamento térmico.

Resultados diferentes foram obtidos quando o material é submetido a temperaturas mais baixas de oxigenação. Veremos que um comportamento distinto é observado para um tratamento térmico a 350 °C, como descrito a seguir.

3.4.2 Alterações cristalográficas a 350 °C

Submetendo o sistema a uma temperatura de oxigenação mais baixa, de 350 °C, espera-se que haja uma menor probabilidade de troca entre os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} dos seus sítios originais, como resultado de uma menor energia térmica fornecida ao sistema. Portanto temperaturas de oxigenação mais baixas, além de não promoverem a troca entre os íons Pr e Ba, deveriam exigir mais tempo de tratamento térmico, para que o oxigênio possa ser absorvido pela estrutura cristalina do material. Desta forma, a variação de magnitude do parâmetro de rede c e a evolução da ortorrombicidade da estrutura cristalina deverão ser distintas das apresentadas no tratamento térmico descrito anteriormente. Aqui como na seção anterior, as alterações na estrutura cristalina serão acompanhadas através do comportamento das reflexões relacionadas com os parâmetros a e

c , nas regiões de 2θ compreendidas entre 22 e 25 ° e 43 e 46°. Para esta temperatura de oxigenação, os tempos de tratamento térmico foram de 10 até 120 h, para que fosse garantida a completa oxigenação dos materiais.

Vamos iniciar a discussão considerando a região de 2θ compreendida entre 43 e 46 °. Alterações estruturais significativas e importantes podem ser observadas nos difratogramas de raios-X de amostras submetidas a diferentes tempos de oxigenação, como mostrado na Figura 3.4.4. Esta figura mostra as reflexões pertencentes aos planos (006) e (200) para diversos tempos de tratamento térmico de oxigenação a 350 °C.

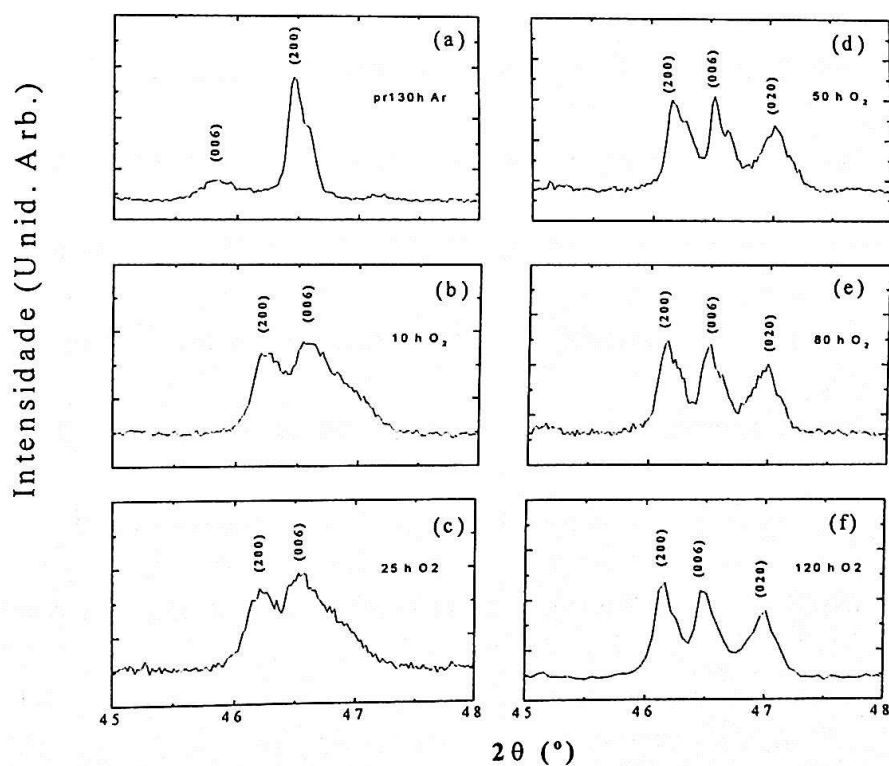


Figura 3.4.4: Reflexões (200), (020) e (006) do Pr123 submetido a diversos tempos de tratamento. (a) Ar, 130 h a 810 °C (para comparação); (b) a (f) 350 °C em O₂.

Como observado em (a), para um tratamento em atmosfera inerte por 130 h, a 810 °C, a reflexão relacionada com o parâmetro c encontra-se a esquerda do diagrama. Aquela relacionada com o parâmetro cristalográfico a encontra-se a direita e possui uma intensidade maior. Com o tratamento de oxigenação, alterações podem ser observadas nas posições angulares destas reflexões.

De forma semelhante aos resultados obtidos no tratamento térmico discutido anteriormente, há um deslocamento da reflexão (006) para ângulos maiores, evidenciando-se uma diminuição do parâmetro cristalográfico c . Nota-se também que a intensidade desta reflexão é aumentada. A reflexão relacionada com o parâmetro cristalográfico a (200) também tem sua posição alterada, como pode ser visto em (b), que corresponde a um tratamento de 10 h de oxigenação. Sua intensidade também foi modificada. As duas reflexões alternam-se em suas posições, ou seja, a reflexão referente ao plano (006) situa-se a direita da do plano (200) .

Há evidência da presença de uma terceira reflexão, através do alargamento da reflexão do plano (006) , indicando a superposição de dois picos de Bragg. Um deles é possivelmente pertencente ao plano (020) , em (b). Não há alterações significativas para 25 h de tratamento, como pode ser visto em (c), com o padrão do difratograma permanecendo o mesmo.

Entretanto, a partir de 50 h em (d), esta terceira reflexão pode ser distinguida das demais. Sua presença persiste até tratamentos tão longos quanto 80 e 120 h (e) e (f), comportamento oposto do apresentado para materiais tratados a 380 °C, onde a presença de tal reflexão desaparece para tratamentos térmicos que são de apenas 12 h. Observa-se então que, para temperaturas mais baixas de tratamentos térmicos de oxigenação, somente tempos prolongados e maiores que 50 h promovem alterações significativas no difratograma de raios-X. Isto sugere dois comportamentos relacionados com a absorção de oxigênio no sistema: i) diminuição do parâmetro cristalográfico c , e ii) um aumento da ortorrombicidade do material. Comportamento similar foi obtido por H. C. Ku et al. [11] para materiais policristalinos de Pr123, submetidos a diversas pressões de oxigênio, em temperaturas de oxigenação da ordem de 400 °C. Em seus difratogramas são observados três picos nessa região angular, indicando a separação das reflexões (200), (020) e (006) e conseqüentemente o caráter ortorrômbo da estrutura cristalina. Entretanto, contrariando os resultados acima, o material obtido na Ref. [11] é polifásico, apresentando fases como CuO e PrBaO₃. Um comportamento análogo ao observado e descrito acima pode ser acompanhado através das reflexões (003) e (100). Para estas reflexões,

presentes na região compreendida entre 21 e 25 °, há alterações novamente em suas intensidades, como pode ser visto na partir da Figura 3.4.5.

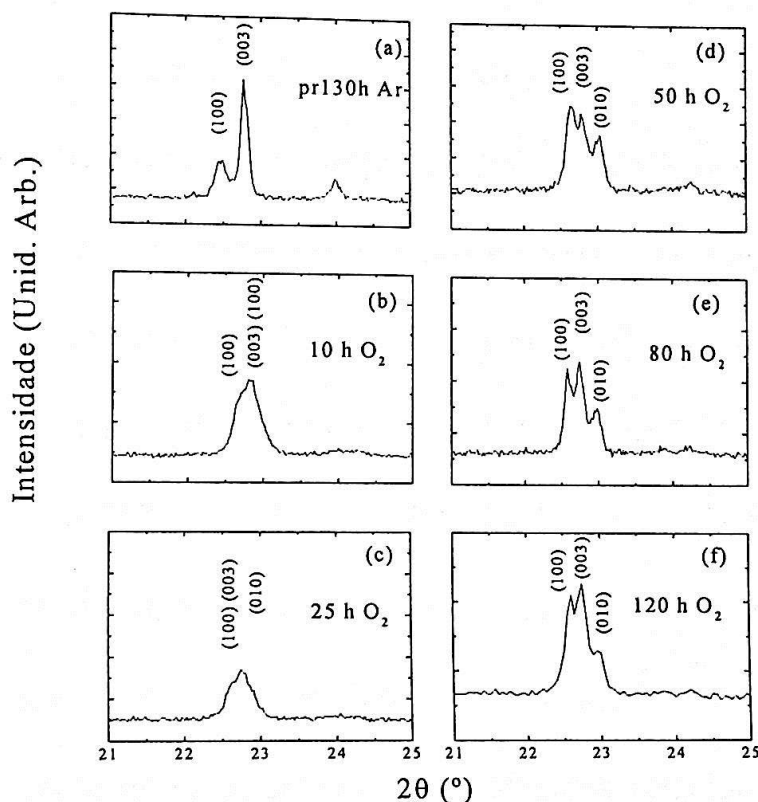


Figura 3.4.5: Reflexões (100) e (003) do difratograma de raios-X do Pr123 para diversos tempos de tratamento térmico em oxigênio. (a) Ar, 130 h a 810 °C (para comparação); (b) a (f) 350 °C em atmosfera oxidante para diversos tempos.

Em (a), o comportamento é aquele já discutido para amostras submetidas a tratamentos em atmosfera inerte por 130 h. Entretanto, diferente do comportamento das reflexões da figura anterior, para 10 e 25 h (em (b) e (c) respectivamente), há uma superposição das reflexões de tal forma que a diferenciação das mesmas torna-se difícil. Isto sugere que o deslocamento destas é mais acentuado nesta região de 2θ . Para 50 h, em (d),

o comportamento volta a ser o observado para a região ao redor de $2\theta \sim 46^\circ$, ou seja, o aparecimento de três reflexões distintas: (100) , (010) e (003) .

Portanto, a partir de 50 h de oxigenação é possível observar o surgimento da reflexão referente ao parâmetro de rede b , bem como a troca de posição angular entre as reflexões (100) e (003) . De fato, neste caso, o surgimento de três reflexões distintas deve estar diretamente relacionado com a transição tetragonal-ortorrômbica T-O do material. Como observado por H. M. Luo et al.[12], a medida que íons Pr^{+3} ocupam o sítio do Ba^{+2} , em soluções sólidas do tipo $\text{Pr}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7+y}$, uma transição O-T ocorre, levando os parâmetros cristalográficos a e b a assumirem valores iguais como consequência dessa alteração. As reflexões relacionadas a elas se sobrepõem, mesmo que o conteúdo de oxigênio seja o otimizado para esta família, ou seja, $y \sim 0$. Neste estudo, como em outros resultados da literatura [3, 8], o parâmetro de rede c dos materiais mostrou ser da ordem de 11.70 \AA para o composto Pr123.

De fato, se íons Pr assumem a posição do sítio do Ba, deveria haver uma diminuição do parâmetro de rede c . Entretanto, mesmo que o tratamento térmico seja em baixas temperaturas, da ordem de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, o que não promoveria, a priori, a troca entre o Pr e o Ba, o parâmetro

cristalográfico c sempre assume um valor menor que o esperado, ou seja, menor que 11.77 Å. Através de um refinamento pelo método dos mínimos quadrados foram obtidos, para as amostras apresentadas, os parâmetros cristalográficos a , b e c como mostrado na Tabela 3.4.2.

Tabela 3.4.2: Valores dos parâmetros cristalográficos a , b e c em função do tempo de oxigenação. As incertezas estão relacionadas a última casa decimal e estão representadas entre parênteses.

tempo (h)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	3.903(2)	3.904(5)	11.88(1)
10	3.894(4)	3.883(6)	11.75(1)
25	3.910(5)	3.886(9)	11.72(1)
50	3.924(4)	3.862(4)	11.70(1)
80	3.923(5)	3.871(5)	11.72(2)
120	3.921(5)	3.867(5)	11.73(2)

Como pode ser observado, a medida que mais oxigênio é introduzido no sistema (que equivale a tempos maiores de oxigenação), há uma evolução da ortorrombicidade do material. Isso pode ser verificado pela diferenciação de magnitude dos parâmetros de rede a e b e a concomitante diminuição do parâmetro cristalográfico c . Os valores encontrados dos primeiros estão de acordo com os listados na literatura [3, 4, 5, 8, 11]. A magnitude do último é ligeiramente maior dos resultados obtidos para os

tratamentos em altas temperaturas, ao redor de 380 °C. Isto indica que, possivelmente, esta temperatura alta de oxigenação promova uma maior troca entre os íons Pr e Ba, alterando a magnitude do parâmetro cristalográfico c para valores menores que 11.72 Å. A partir de 25 h de tratamento térmico, o sistema provavelmente não absorve muito mais oxigênio, devido a estabilização do valor do parâmetro cristalográfico c . Algumas conclusões já são possíveis de serem feitas.

Como confirmado para esta família de compostos RE123, tratamentos de oxigenação promovem a transição T-O, levando os parâmetros cristalográficos a e b a assumirem valores distintos. O parâmetro cristalográfico c diminui, como consequência da absorção de oxigênio nas cadeias de CuO. Entretanto, o valor assumido por este último é sempre menor que o esperado para um composto que apresentasse propriedades supercondutoras, ou seja, $c \sim 11.84$ Å [4, 5]. Portanto, para o membro Pr123, a absorção de oxigênio tem um efeito nocivo para a preservação de uma estrutura com parâmetro de rede c robusto. A hipótese da troca dos íons Pr^{+3} e Ba^{+2} em seus sítios originais poderia, por hora, ser desconsiderada, devido a baixa temperatura de oxigenação, que teria o papel de inibir esta troca.

Portanto, dos resultados acima apresentados, temperaturas altas de oxigenação, ao redor de ~ 380 °C, promovem alterações significativas no material em tempos relativamente curtos de tratamento térmico, ao redor de 12 h. Para temperaturas mais baixas, ao redor de ~ 350 °C, alterações estruturais distintas e importantes são observadas para tempos prolongados da ordem de 50 h, alterações estas relacionadas com a absorção do oxigênio pela estrutura. Para esta temperatura, ainda, o parâmetro cristalográfico c mostrou ser maior que os obtidos através de materiais tratados a 380 °C, sugerindo, se houver, uma menor troca entre os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} . Entretanto, para ambos os tratamentos térmicos realizados, este parâmetro cristalográfico sempre assume uma magnitude menor que as obtidas por Zou et al. [4, 5]. Isto evidencia um comportamento bastante distinto dos monocristais obtidos por eles, em termos da absorção de oxigênio pelo sistema. Convém ainda esclarecer que um terceiro tratamento térmico de oxigenação foi realizado: o de 300 °C em atmosfera oxidante, por períodos que variaram desde 20 até 70 h. Entretanto, os resultados de refinamento dos parâmetros de rede, bem como os aspectos gerais dos difratogramas deste não serão apresentados aqui, pois não diferem dos resultados apresentados para os compostos submetidos a tratamentos de 350 °C. Isto indica que temperaturas mais baixas que 350 °C não promovem alterações

significativas na estrutura cristalina do material, de forma que um parâmetro cristalográfico c maior que 11.75 Å não foi obtido a partir dos processos de oxigenação empregados. Como será visto a seguir, as alterações cristalográficas poderão ser relacionadas com as propriedades de transporte, comprovando que de fato os materiais não apresentam um comportamento dito metálico, como observado *apenas* nos monocristais de Zou et al. [4, 5].

Referências.

- [1] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus e W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
- [2] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber Jr., R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss e A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B* **41**, 4173 (1990).
- [3] A. K. Ganguli, C. N. R. Rao, A. Sequeira e H. Rajagopal, *Z. Phys. B* **74**, 215 (1989).
- [4] Z. Zuo, K. Oka, T. Ito, Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L18 (1998).
- [5] Z. Zou, J. Ye, K. Oka e Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).
- [6] T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura e S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1989 (1988).
- [7] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki e H. Asano, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L57 (1988).
- [8] B. Grévin, Y. Berthier, P. Mendels e G. Collins, *Phys. Rev. B* **61**, 4334 (2000).
- [9] S. K. Malik, C. V. Tomy e P. Bhargava, *Phys. Rev. B* **44**, 7042 (1991).

- [10] W. H. Tang e J. Gao, *Physica C* **315**, 66 (1999).
- [11] Y. H. Lin, B. N. Lin, Y. X. Lin, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu e H. C. Ku, *J. Appl. Phys.* (in press).
- [12] H. M. Luo, B. N. Lin, Y. H. Lin, H. C. Chiang, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu, T. J. Lee, H. C. Ku, C. H. Liu, H. -C. I. Kao, J. B. Shi, J. C. Ho, C. H. Chang, S. R. Huang e W. -H. Li, *Phys. Rev. B* **61**, 14825 (2000).

3.5 Medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$

Como discutido anteriormente, compostos de Pr123 com um parâmetro cristalográfico c da ordem de 11.8 Å são obtidos a partir de sinterização em atmosfera inerte. Zou et al. [1, 2] mostraram que monocristais com este parâmetro cristalográfico robusto poderiam apresentar propriedades supercondutoras, após serem submetidos a tratamentos de oxigenação. De posse desta informação, foi possível acompanhar a influência que tratamentos térmicos em atmosfera inerte exercem nas propriedades de transporte do material. Desta forma, uma possível conexão entre propriedades cristalográficas e de transporte ficará mais evidente.

3.5.1 Resistividade elétrica de amostras tratadas em atmosfera inerte

Comportamentos do tipo semicondutor ou isolante de membros da família $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ são decorrentes da ausência de oxigênio nas cadeias de CuO [3, 4]. Entretanto, como observado para o Pr123, mesmo amostras altamente oxigenadas não apresentam propriedades metálicas e eventualmente supercondutoras [5, 6]. Como já discutido anteriormente,

uma parcela significativa de íons Pr^{+3} pode ocupar os sítios do Ba^{+2} e vice-versa de modo a resultar em um comportamento não-metálico do material. Portanto, tratamentos térmicos que inibam esta troca de ocupação seriam, a priori, os responsáveis pela observação do comportamento semicondutor nestes materiais e, conseqüentemente, pelo surgimento de propriedades metálicas, quando estes são submetidos a tratamentos de oxigenação. Uma vez que o parâmetro cristalográfico c tenha uma magnitude maior, pode-se assumir que estes íons estão em suas posições corretas na estrutura cristalina. Entretanto, é necessário associar estas alterações cristalográficas a alterações no comportamento de transporte destes materiais.

Para materiais submetidos a tratamentos térmicos em atmosfera inerte a $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ somente aquelas tratadas em intervalos de tempos de tratamento maiores que 50 h resultam em uma estrutura cristalina com parâmetros de rede c robustos e materiais de fase única. Portanto, para qualquer composto tratado em intervalos de tempo menores que 50 h, que apresentam fases adicionais, espera-se comportamentos muito mais isolantes, quando comparados com os outros compostos submetidos a tempos maiores que 50 h. Estes últimos são de fase única, apresentam uma estrutura tetragonal e, portanto, também devem ser isolantes.

O comportamento da resistividade elétrica como função da temperatura de várias amostras, submetidas a diferentes tempos de sinterização em Ar, é mostrado na Figura 3.5.1. Como pode ser visto, o comportamento geral das curvas é típico de sistemas semicondutores, ou seja, com a magnitude de $\rho(T)$ aumentando com o decréscimo de T , como deveria ser, para amostras de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ com estrutura tetragonal. Para os materiais que foram submetidos a tempos maiores de tratamento térmico que 35 h (50 e 70 h), tem-se um comportamento muito similar do ponto de vista de suas propriedades de transporte.

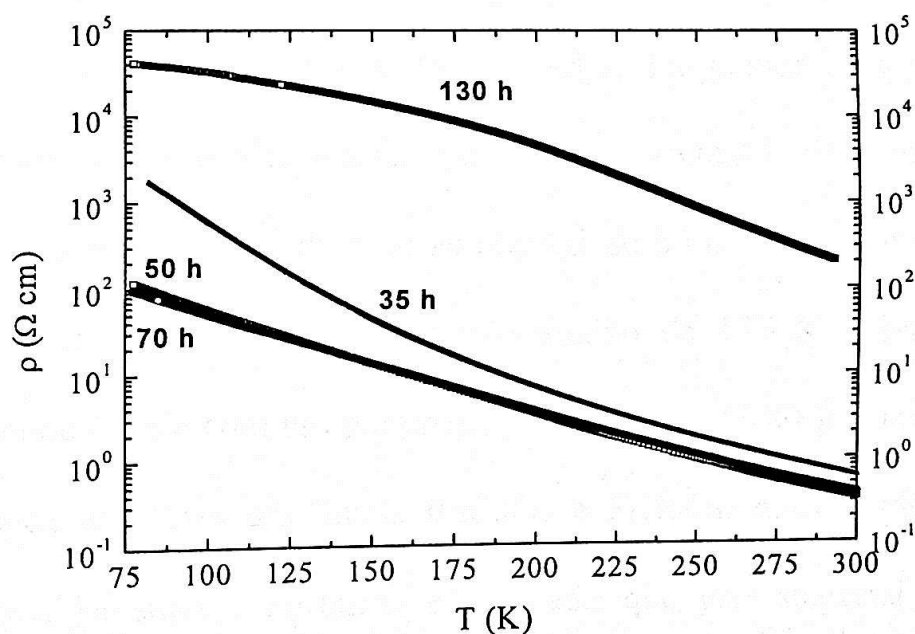


Figura 3.5.1: Resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura do Pr123 tratado em atmosfera inerte a 810 °C sob diferentes tempos.

As resistividades elétricas não alteram suas características para 50 e 70 h de tratamento térmico, não apresentando mudança de concavidade nas curvas $\rho(T)$ para nenhuma temperatura abaixo de 100 K, ou mais apropriadamente ao redor de ~ 90 K, a temperatura crítica supercondutora sugerida para esta família de supercondutores [7].

Os valores próximos de resistividade elétrica $\rho(T)$ indicam que o comportamento elétrico dos materiais em questão não difere consideravelmente. Portanto, uma diferença de 20 h no tratamento térmico, de 50 para 70 h, não resulta em alterações significativas sob o ponto de vista das propriedades de transporte. Estes materiais apresentam parâmetros de rede c muito próximos (veja Tabela 3.3.1, na página 54). A curva representando o material tratado por 35 h, entretanto, mostrou ser mais resistiva quando comparada com as obtidas de 50 e 70 h, com uma nítida alteração em sua taxa de crescimento abaixo de 175 K. Este material corresponde àquele com um parâmetro c menor que 11.80 \AA e também com a presença das fases adicionais BaCuO_2 e PrBaO_3 , que correspondem a compostos isolantes. Portanto, é esperado que este material seja mais resistivo que os outros devido a presença dessas fases espúrias. Mas, como também pode ser observado, um comportamento completamente distinto dos demais é visto para a amostra submetida a um tratamento de 130 h.

Esta amostra corresponde a mais resistiva de todas, apesar de apresentar o maior parâmetro cristalográfico c , da ordem de 11.88 Å. Uma análise cuidadosa da curva de resistividade elétrica deste material revela que sua concavidade é alterada, a medida que a temperatura decresce. De fato, a concavidade é modificada praticamente na mesma temperatura (~ 175 K) onde a sua análoga mais resistiva, a amostra de 35 h, apresenta uma alteração na taxa de crescimento de $\rho(T)$. Outro ponto a ser comentado na Figura 3.5.1 está relacionado com as magnitudes de $\rho(T)$ a 300 K nesta série de materiais. Observa-se que a amostra tratada em 35 h e as de 50 e 70 h apresentam aproximadamente o mesmo valor de $\rho(T = 300 \text{ K}) \sim 0.6 \text{ } \Omega \text{ cm}$. Por outro lado, a amostra tratada em 130 h possui uma magnitude $\rho(T = 300 \text{ K}) \sim 200 \text{ } \Omega \text{ cm}$. A mudança de ordem de magnitude das resistividades elétricas na temperatura ambiente é de $\sim 10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$, entre a amostra tratada por 35 h e a de 130 h. Sendo assim, associar o parâmetro cristalográfico c a menores magnitudes de resistividade elétrica não parece ser correto nestes materiais, uma vez que as amostras submetidas a tempos maiores de tratamento térmico, em atmosfera inerte, não correspondem às menos resistivas, apesar do seu parâmetro de rede c ser maior.

É possível afirmar também que uma alteração no tempo de tratamento térmico da ordem de 20 h, para os tratamentos de 50 e 70 h por

exemplo, não altera significativamente o comportamento das propriedades de transporte destes materiais. Um acréscimo de 60 h, entretanto, resulta em um aumento considerável da magnitude da resistividade, bem como altera seu comportamento. Este comportamento certamente está associado com a saída de oxigênio das cadeias de CuO, provavelmente retirando portadores de carga do sistema.

Uma análise cuidadosa dos resultados acima mostra um padrão interessante quando a resistividade elétrica normalizada destes compostos a 300 K é analisada, como pode ser visto na Figura 3.5.2. Apesar das magnitudes das resistividades espalharem-se de forma que dificilmente possam ser correlacionadas, as curvas de resistividade elétrica normalizadas mostram um comportamento que pode ser relacionado de maneira relativamente simples com a estrutura cristalográfica do Pr123. Na Figura 3.5.2 estão representadas estas curvas. Estas foram obtidas simplesmente fazendo-se a razão entre as resistividades elétricas $\rho(T)$ e $\rho(300\text{ K})$. Desta forma, a razão entre as magnitudes dessa grandeza pode ser vista de forma clara, em uma larga faixa de temperatura entre 77 e 300 K. Para a amostra de 35 h, a variação foi da ordem de 10^3 entre a temperatura do nitrogênio líquido 77 K e a ambiente 300 K. Para as demais curvas, que correspondem a materiais com a estrutura cristalográfica com um parâmetro de rede c

robusto, da ordem de 11.88 \AA , a ordem de magnitude desta razão é praticamente constante, da ordem de $\sim 10^2$, inclusive para a amostra de 130 h, que mostrou ser a mais resistiva. Este resultado parece ser importante e pode ser mais explorado.

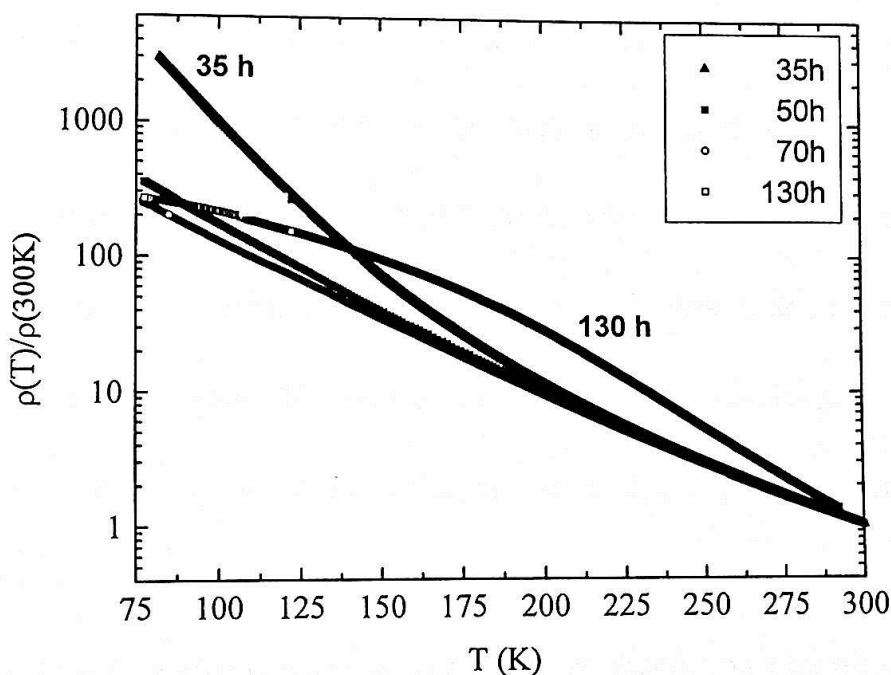


Figura 3.5.2: Resistividade elétrica normalizada como função da temperatura do Pr123 tratado em atmosfera inerte em diversos tempos.

A medida que o oxigênio é retirado do sistema através dos tratamentos térmicos em atmosfera inerte, espera-se que mais isolante torne-se o material. A estrutura tetragonal é preservada, como pode ser observado dos parâmetros de rede mostrados na tabela 3.3.1 (página 54). Os parâmetros cristalográficos c não se alteram de modo apreciável para as

amostras tratadas a partir de 50 h de sinterização e a resistividade elétrica normalizada também. A mesma ordem de grandeza desta última sugere então que os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} devem ocupar seus sítios originais, comportamento este reforçado pelas mesmas magnitudes dos parâmetros cristalográficos c . Portanto, apesar dos materiais assumirem um comportamento mais resistivo, a posição dos íons metálicos Pr^{+3} e Ba^{+2} em seus sítios originais deve ser preservada a medida que o tempo de sinterização é aumentado. Isto é refletido na mesma ordem de grandeza da resistividade elétrica normalizada, como observado nos dados de $\rho(T)$.

Tal comparação entre as magnitudes de resistividade elétrica só foi possível devido as características cristalográficas decorrentes do tratamento térmico. A estrutura cristalina tem somente um parâmetro cristalográfico alterado: o parâmetro de rede c . Como não há alteração deste parâmetro a partir de 50 h de sinterização, pode-se associá-lo com o comportamento das propriedades de transporte destes materiais. Entretanto, ao se levar em consideração a atmosfera oxidante, a análise comparativa entre as propriedades de transporte e a estrutura cristalina deve ser modificada, como será visto a seguir.

3.5.2 Resistividade elétrica de amostras tratadas em atmosfera oxidante a 380 °C

Como discutido na literatura, membros com íons terra-rara leves tais como Pr, Nd e La, podem facilmente trocar de sítio com o Ba, devido aos raios iônicos serem muito próximos [8-11]. Tal troca é promovida por tratamentos térmicos em atmosfera oxidante e altas temperaturas, da ordem de 400 °C ou maiores. Como já discutido anteriormente, a atmosfera oxidante introduz oxigênio nas cadeias de CuO de forma que haja um ambiente local oxidante, que poderia promover a troca dos íons com valências diferentes e raios iônicos semelhantes. Para o caso de compostos Pr₁₂₃ produzidos via o método sol-gel esta possível troca entre os íons é de difícil controle. Esta afirmação faz mais sentido se compararmos as propriedades de transporte provenientes de amostras oxigenadas, de acordo com os tratamentos térmicos de oxigenação já citados anteriormente.

Amostras submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera oxidante a 380 °C mostraram ser menos resistivas do que qualquer outra em atmosfera inerte, como pode ser visto na Figura 3.5.3. Mesmo assim, o comportamento elétrico desses materiais é do tipo semicondutor, com a

resistividade elétrica $\rho(T)$ crescendo com o decréscimo da temperatura T . Para uma comparação precisa dos resultados, a curva de resistividade da amostra submetida a 810 °C por 130 h em atmosfera inerte também é incluída nesta figura. Comparando as magnitudes das resistividades na temperatura ambiente e no nitrogênio líquido, tem-se uma diferença da ordem de 10^4 entre a amostra tratada em atmosfera inerte e a “mais resistiva” das amostras oxigenadas. Isto sugere que amostras oxigenadas são muito mais “metálicas” do que aquelas submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera inerte.

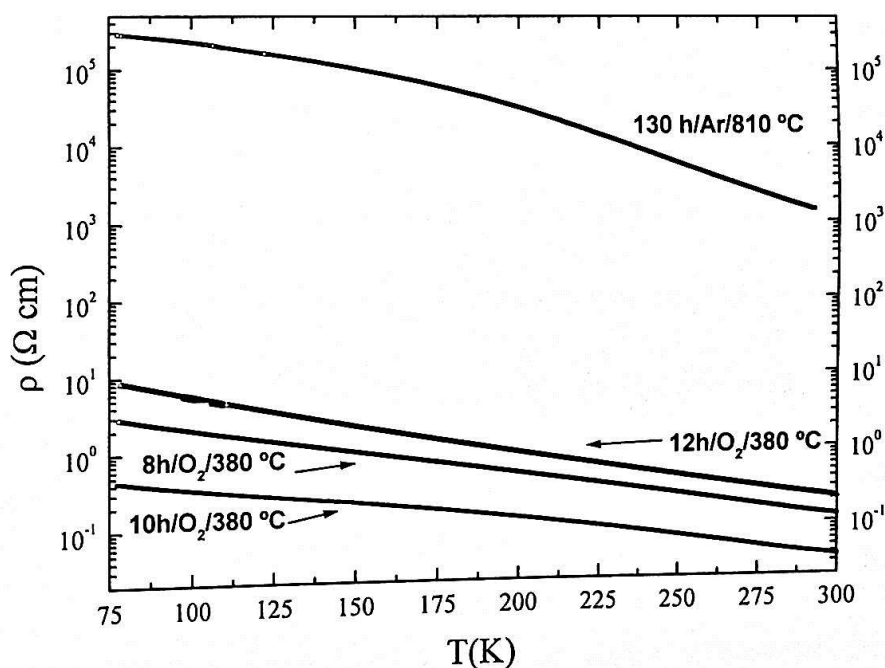


Figura 3.5.3: Resistividade elétrica $\rho(T)$ de várias amostras tratadas em atmosfera oxidante e inerte.

Um fato notável é o tempo utilizado para a sinterização destas amostras: 8, 10 e 12 h (respectivamente 1, 3 e 5 h de "plateau" de temperatura), que correspondem a tempos muito pequenos de oxigenação, quando comparados com tratamentos que são cerca de 60 h, para membros $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ com raios iônico menores [7]. Porém, um comportamento distinto do ponto de vista de transporte ocorre quando são comparadas apenas as amostras submetidas a tratamentos de oxigenação a 380 °C.

Levando-se em conta a estrutura cristalina, foi possível observar que as amostras detêm uma estrutura ortorrômbica (veja os parâmetros cristalográficos listados na Tabela 3.4.1, página 66). As amostras apresentam $a \neq b$, uma condição estrutural necessária para que membros desta família apresentem propriedades metálicas e conseqüentemente supercondutividade. Portanto, o comportamento menos resistivo pode ser explicado devido ao fato que a densidade de portadores do sistema aumentou consideravelmente. Esta densidade está relacionada com a quantidade de oxigênio absorvida nas cadeias de CuO desses compostos.

Da curva de TGA, foi possível inferir que a absorção de O_2 pelo sistema é alta para esta temperatura de oxigenação. Portanto, há o início da transição tetragonal-ortorrômbica, uma das condições necessárias para que este material assumira uma estrutura compatível com propriedades

supercondutoras, segundo Zhou et al. [1, 2]. Entretanto, nenhuma evidência de supercondutividade pode ser observada nas curvas de resistividade elétrica das amostras oxigenadas. Aqui, a comparação entre as propriedades de transporte e a estrutura cristalográfica dos materiais torna-se mais difícil.

Esta discussão terá início considerando as alterações nos parâmetros cristalográficos como função do tempo de tratamento de oxigenação. Ao compararmos o parâmetro de rede c , verifica-se que este diminui de forma acentuada com o aumento do tempo de oxigenação. Para o tratamento de 8 h, sua magnitude é 11.73 Å. Aumentando-se por 2 h o tratamento de oxigenação, este diminui para 11.69 Å e mantém-se praticamente constante para mais 2 h de tratamento térmico em O₂. Estas magnitudes de parâmetro de rede c são menores que as obtidas por Zou et al. [1, 2]. Do ponto de vista de propriedades de transporte, tem-se alterações nos comportamentos gerais das curvas de resistividade.

A amostra de 10 h ("plateau" de 3 h) mostrou ser menos resistiva do que sua análoga de 8 h. Portanto do ponto de vista cristalográfico, há um comportamento oposto do que foi apresentado para as amostras submetidas a tratamentos em atmosfera inerte. Entretanto, quando submetida a um tratamento de oxigenação de 12 h ("plateau" de 5 h), há um aumento do comportamento resistivo. Uma análise cuidadosa desta última

curva mostrou uma alteração em sua concavidade, de forma que sua taxa de variação aumenta, quando comparada com as outras. Este comportamento também é refletido nas curvas de resistividade normalizada, representadas na Figura 3.5.4.

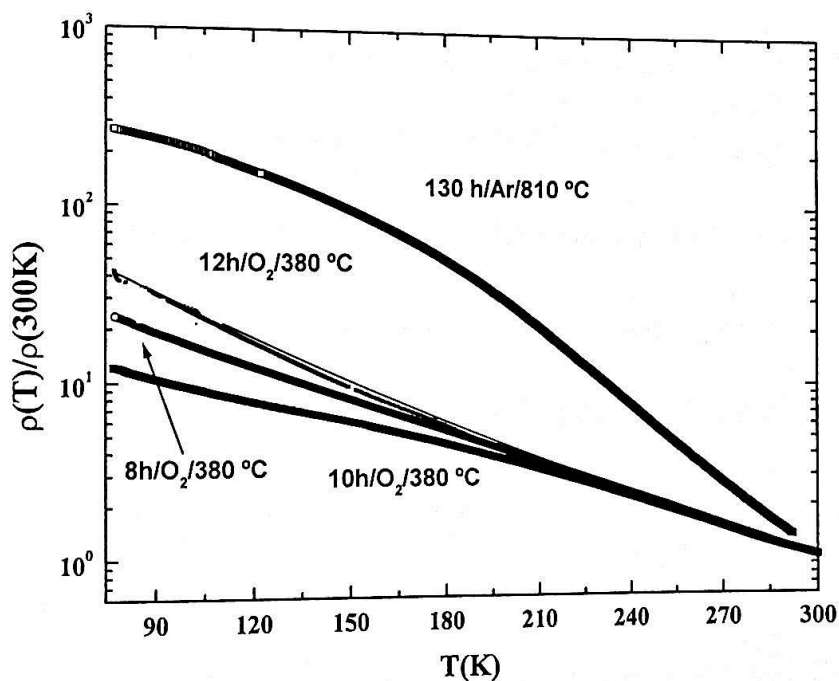


Figura 3.5.4: Resistividade elétrica normalizada $\rho(T)$ de várias amostras tratadas sob diferentes tempos em atmosferas de Ar e O_2 .

Apesar da variação entre a resistividade elétrica na temperatura ambiente e no nitrogênio líquido ser pequena, o comportamento observado nas curvas de resistividade elétrica é preservado. Do tratamento de oxigenação de 8 h para 10 h, tem-se uma variação negativa, ou seja, a amostra torna-se mais “metálica”, como visto na Figura 3.5.4. A razão das

magnitudes das resistividades na temperatura ambiente e no nitrogênio é da ordem de 10, para o último tratamento. Mas, considerando o tratamento de 12 h, há um aumento da razão entre as resistividades elétricas na temperatura ambiente e do nitrogênio líquido, mostrando que a partir de então o material torna-se mais resistivo. Este comportamento pode ser relacionado a dois fatores: a alta temperatura de oxigenação e, como consequência, a troca de sítio cristalográfico entre os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} . A medida que o oxigênio é introduzido no sistema, a troca entre os íons pode ser favorecida.

Esta temperatura de oxigenação portanto, pode ser considerada alta o suficiente para que haja esta migração entre os íons metálicos, apesar de ser menor do que as temperaturas utilizadas nos tratamentos de oxigenação de membros da família RE123, da ordem de 600 °C [3, 4]. O tempo de tratamento de oxigenação seria aqui o responsável para que mais íons de Pr^{+3} ocupem os sítios de Ba^{+2} , de forma que a magnitude da resistividade se altere, fornecendo um material menos condutor.

Mesmo assim, vemos que há uma variação da ordem de 10^4 nas resistividades elétricas medidas, como observado na Figura 3.5.3, na página 88. Resta saber se temperaturas menores de sinterização podem ser responsáveis por alterações semelhantes no comportamento de transporte destes materiais.

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3531 ex. 1

A discussão acima somente levou em consideração duas hipóteses: i) troca dos íons Pr^{+3} e Ba^{+2} entre seus sítios; e ii) conteúdo de oxigênio no sistema, que poderia provocar inclusive a troca de valência do Pr de +3 para +4. Possivelmente, outras hipóteses poderiam ser levadas em consideração, como a localização de buracos ou preenchimento destes devido aos estados de valência intermediários do íon Pr [12-15]. Mesmo assim, uma relação entre a estrutura cristalina e as propriedades físicas desses materiais pode ser fundamentada nas hipóteses i e ii. Evidência de supercondutividade nestes materiais não foi encontrada, portanto, via medidas de transporte, para amostras tratadas em O_2 a 380°C .

Para o intervalo de temperatura $5 \leq T \leq 300$ K, a curva normalizada da resistividade elétrica do Pr123 é mostrada na Figura 3.5.5. Esta medida foi tomada para a amostra submetida a 10 h de tratamento de oxigenação, a 380°C , a campo nulo e sob campo magnético aplicado de 7 T. As curvas são praticamente coincidentes, não mostrando separação entre elas em nenhuma faixa de temperatura. Como também pode ser observado, há comportamentos distintos nessas curvas abaixo de ~ 220 K. Estes comportamentos são evidenciados a partir da utilização de uma escala diferente da escala linear, como está apresentado nesta figura.

Portanto, dos resultados apresentados acima, não foi possível detectar qualquer evidência de supercondutividade no Pr123 tratado em O₂ a 380 °C e sob diversos tempos de tratamento. O comportamento semicondutor observado em todas as amostras pode ser explicado pela possibilidade de troca de sítio entre os íons Pr⁺³ e Ba⁺², decorrente da alta temperatura de oxigenação de 380 °C. Este comportamento está de acordo com os valores menores de parâmetro de rede *c* encontrados nesses materiais (veja página 66).

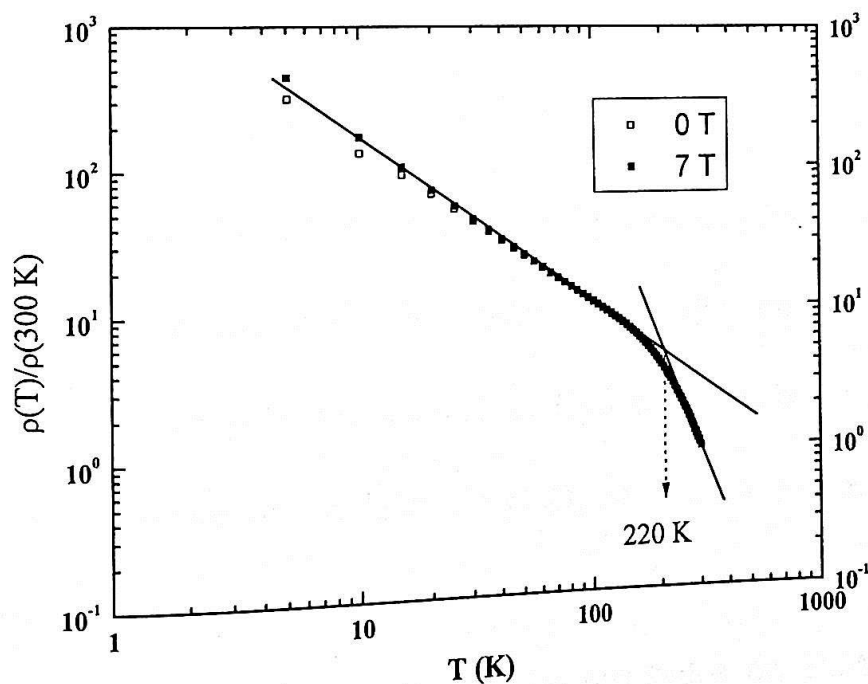


Figura 3.5.5: Resistividade elétrica normalizada para o composto Pr123 tratado a 380 °C por 10 h em O₂. As medidas foram realizadas a campo nulo e sob campo magnético de 7 T.

Os resultados mostrados acima e a explicação de que há uma real ocupação dos íons Pr^{+3} nos sítios do Ba^{+2} tem suporte em outros resultados da literatura [16]. A formação de uma solução sólida do tipo $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ devido a alta temperatura de oxigenação, explicaria o comportamento mais resistivo a medida que o tempo de oxigenação é prolongado, levando mais íons Pr e Ba a trocarem de sítio na estrutura cristalina do Pr123. Contudo, tal troca é pequena, pois apesar dos valores menores de parâmetro de rede c , a estrutura ortorrômbica foi mantida. Uma maior troca entre os íons acarretaria uma transição O-T, comum a soluções sólidas do tipo $\text{RE}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, alterando os parâmetros cristalográficos a e b [17].

Apesar do comportamento do tipo semicondutor apresentado em todas as amostras estudadas, uma diminuição na magnitude da resistividade elétrica $\rho(T)$ foi observada. Esta diminuição foi atribuída a absorção de oxigênio nas cadeias de CuO, resultando na introdução de portadores no sistema, como é esperado para esta família de compostos. Dentro deste contexto, de acordo com os resultados de TGA, uma alta absorção de oxigênio é esperada para este composto a 380 °C, e devido a esta alta temperatura de oxigenação, é também esperado uma taxa alta de troca de sítios entre os íons Pr^{+3+} e Ba^{+2} . Desta forma, um procedimento

para inibir ainda mais esta troca seria submeter os materiais a tratamentos térmicos a temperaturas mais baixas. Sendo assim, os resultados de transporte para amostras submetidas a tratamentos de oxigenação a 350 °C serão apresentados a seguir.

3.5.3 Resistividade elétrica de amostras tratadas em atmosfera oxidante a 350 °C

Como discutido anteriormente, tratamentos de oxigenação em temperaturas mais baixas que 380 °C poderiam inibir a troca do Pr^{+3} por Ba^{+2} em seus sítios de origem e fornecer um número maior de portadores de carga ao sistema. Desta forma, devido a baixa energia térmica fornecida ao sistema, maiores tempos deveriam ser empregados no processo de oxigenação. Então, temperaturas de oxigenação ao redor de ~ 350 °C seriam responsáveis por uma menor probabilidade de troca entre os íons Pr^{+3} e Ba^{+2} e como consequência maiores parâmetros cristalográficos c poderiam ser obtidos. Sendo assim, amostras policristalinas de Pr123 foram submetidas a tratamentos térmicos de oxigenação, para diversos tempos de tratamento térmico a 350 °C, levando então a um maior controle do conteúdo de oxigênio nas cadeias de CuO do Pr123. Mesmo assim, as magnitudes do

parâmetro de rede c foram menores que 11.77 \AA (veja página 73), de forma que um comportamento do tipo semicondutor ainda seria esperado para este conjunto de amostras. Desta forma, uma análise será feita a partir das curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura desses materiais. Estas curvas estão representadas na Figura 3.5.6, para as amostras submetidas aos tempos de oxigenação de 10, 25, 50 e 80 h.

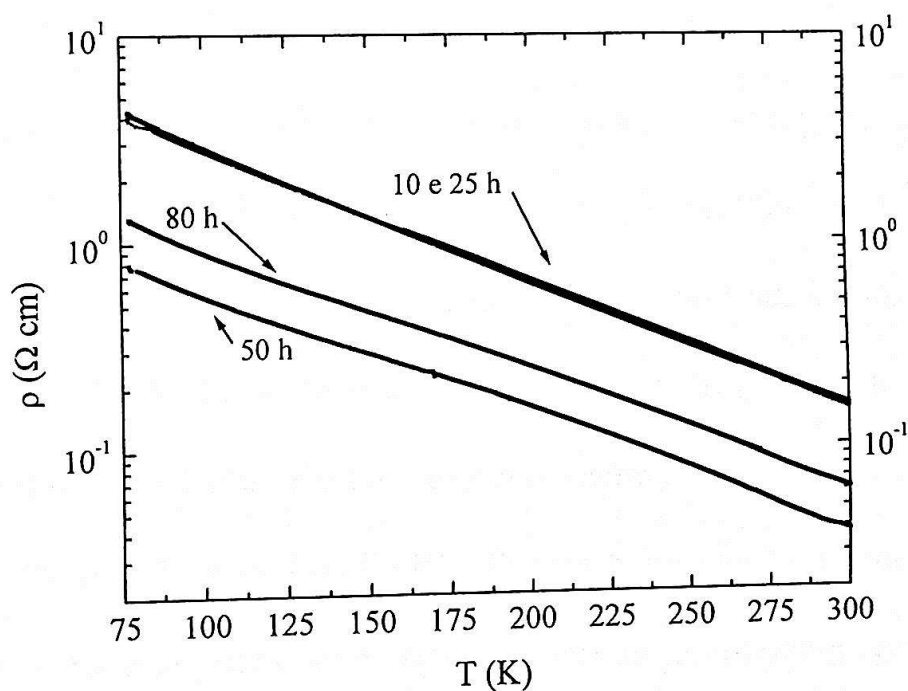


Figura 3.5.6: Resistividade elétrica $\rho(T)$ de várias amostras tratadas a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ sob diferentes tempos em atmosfera de O_2 .

Como pode ser observado, o comportamento de $\rho(T)$ é do tipo semicondutor para todas as amostras estudadas. Portanto, mesmo temperaturas de tratamento de oxigenação menores que $380 \text{ }^\circ\text{C}$ não foram

suficientes para promover propriedades metálicas no Pr123.

Para as amostras tratadas por 10 e 25 h de tratamento de oxigenação, as curvas são praticamente coincidentes, sugerindo que os materiais, em analogia com suas propriedades cristalográficas, não sofreram alterações significativas em sua estrutura cristalina. Estas amostras, apesar de apresentarem valores do parâmetro cristalográfico c muito próximos dos apresentados por Zou et al. [1,2], não sofreram a transição tetragonal-ortorrômbica completa, ou seja, seus valores de parâmetros de rede a e b são próximos, quando comparados com os valores dos demais tratamentos térmicos de 50 e 80 h (ver tabela 3.4.2, na página 73). Desta forma, o comportamento mais resistivo das primeiras amostras pode ser justificado.

Aumentando-se o tempo de oxigenação para 50 h, o material torna-se menos isolante. De fato, este é o tempo de oxigenação utilizado na maioria dos membros da família RE123 para a introdução de portadores em número suficiente para que estes materiais apresentem propriedades supercondutoras [3, 7, 16]. Como pode ser visto, não há alterações em $\rho(T)$ ao redor de ~ 90 K, temperatura crítica sugerida para esta família. Entretanto, aumentando-se o tempo de oxigenação para 80 h, o material torna-se mais resistivo e revela um comportamento análogo ao observado para a amostra submetida a 12 h de oxigenação a 380 °C. Isto sugere que,

para este membro da família RE123, o acréscimo da concentração de oxigênio na estrutura cristalina não é espelhado na criação de um número maior de portadores no sistema. Apesar desta última amostra apresentar $a \neq b$, seu parâmetro cristalográfico c assume um valor menor que o sugerido por Zhou et al. [2], ou seja, $c \sim 11.73 \text{ \AA}$.

Analisando o comportamento da resistividade normalizada, nota-se que, de fato, diferentes tratamentos térmicos em O_2 não alteram de forma significativa a magnitude desta razão. Como pode ser observado na Figura 3.5.7, para todos os tratamentos térmicos de oxigenação apresentados, o comportamento de $\rho(T)$ é muito similar entre as amostras, indicando que não ocorreu uma alteração significativa na densidade de portadores do sistema, a medida que os tempos de tratamentos térmicos foram aumentados.

As curvas apresentam uma nítida separação entre elas abaixo de $\sim 190 \text{ K}$, mas não levando a alterações significativas nas suas magnitudes no limite de baixas temperaturas. Isto pode ser devido ao fato de que há um limite de introdução de oxigênio no sistema, de tal forma que não há formação de novos portadores como decorrência da absorção de oxigênio pelas cadeias de CuO .

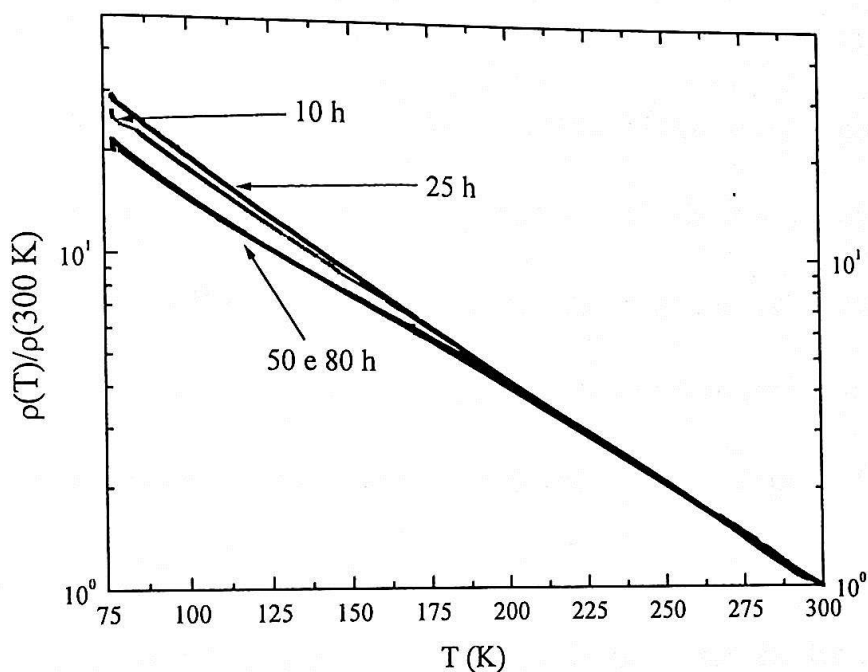


Figura 3.5.7: Resistividade elétrica normalizada $\rho(T)/\rho(300\text{ K})$ de várias amostras tratadas a 350 °C em O_2 .

A estrutura cristalina, a partir de 50 h de oxigenação, também não sofreu alterações significativas nas magnitudes dos parâmetros cristalográficos a , b e c (veja Tabela 3.4.2, na página 73). Portanto, um acréscimo no tempo de tratamento térmico não seria, neste caso, o responsável pela modificação do comportamento nas propriedades de transporte destes materiais.

Como um último exemplo dessas caracterizações, a curva de resistividade elétrica normalizada até a temperatura de 10 K é mostrada abaixo, na Figura 3.5.8, para a amostra submetida a 50 h de tratamento

térmico de oxigenação a 350 °C. Esta amostra foi a que correspondeu a mais condutora do conjunto estudado. A amostra foi submetida a campos magnéticos da ordem de 7 T. Novamente, como observado na seção anterior, não há alteração perceptível nas curvas de resistividade elétrica normalizada. Para 0 e 7 T, as curvas são essencialmente coincidentes em toda a faixa de T medida. A concordância da magnitude desta grandeza a 77 K com a observada na Figura 3.5.6 (página 97) é perfeita, sendo da ordem de ~ 20 . Mesmo que nenhuma evidência de supercondutividade pode ser observada até 10 K, este resultado ainda pode ser explorado para que mais informações possam ser obtidas do sistema Pr123.

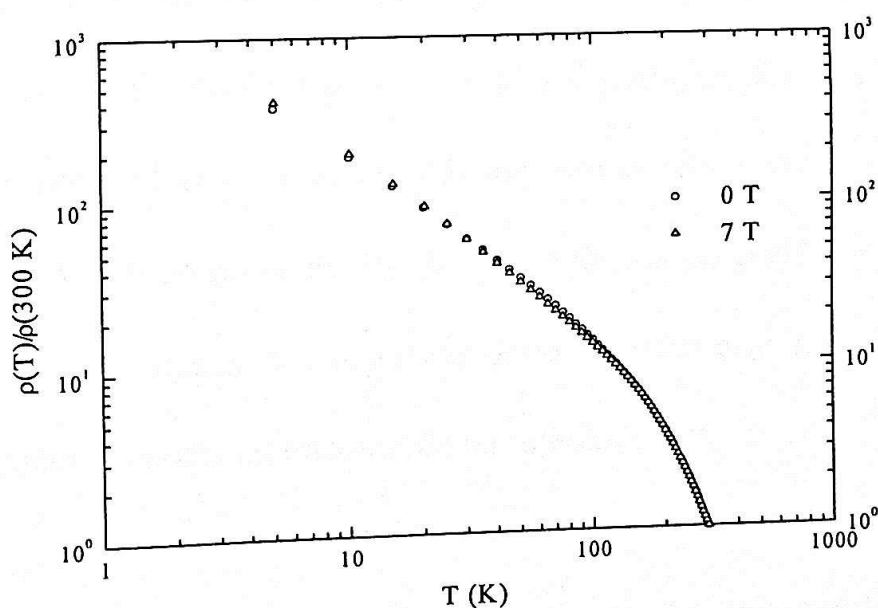


Figura 3.5.8: Resistividade elétrica normalizada $\rho(T)/\rho(300 \text{ K})$ para o composto Pr123 tratado por 350 °C por 50 h em O_2 . As medidas foram realizadas a campo nulo e sob campo magnético de 7 T.

De fato, uma observação dos resultados de Tang e Gao [17] e Lin et al. [18] revela um mecanismo do tipo “variable-range hopping” (VRH) em amostras de Pr123 na mesma faixa de temperatura estudada aqui. De acordo com este mecanismo, uma dependência linear entre $\ln(\rho)$ e $T^{-1/4}$ é esperada. A curva obtida de $\rho(T)$ versus $T^{-1/4}$ é mostrada na Figura 3.5.9. Nesta figura, estão representadas as resistividades elétricas de duas amostras, submetidas a tempos de oxigenação de 50 e 80 h. Como apresentado, para um grande intervalo de temperatura, este comportamento de $\rho(T) \propto T^{-1/4}$ pode ser observado. Para a amostra de 50 h, o intervalo de temperatura onde o VRH é válido, compreende $40 \leq T \leq 300$ K, enquanto que para amostra de 80 h ele ocorre entre $85 \leq T \leq 300$ K. O comportamento da primeira amostra está em completo acordo com o observado por Lin et al. [18], inclusive nos valores da magnitude da resistividade elétrica, em torno de $\sim 2 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ao redor de 300 K. Uma discussão geral a respeito deste mecanismo está aquém dos objetivos deste trabalho e uma discussão geral destes processos pode ser encontrada na referência 19.

Algumas amostras foram produzidas por 300 °C em atmosfera de O_2 por até 70 h de tratamento de oxigenação. Os resultados foram essencialmente os mesmos dos apresentados para a série de materiais obtidos a partir de 350 °C e, portanto, não são apresentados.

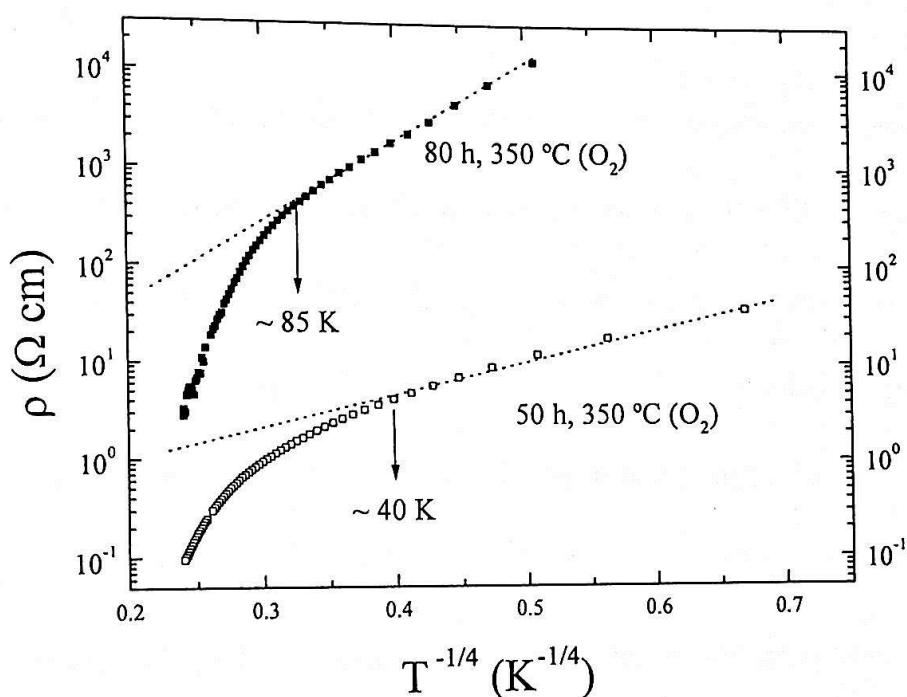


Figura 3.5.9: Resistividade elétrica $\rho(T)$ versus $T^{-1/4}$ para as amostras de Pr123 submetidas a tratamentos térmicos de oxigenação de 50 e 80 h, a 350 °C.

De forma clara e breve, pode-se concluir que, amostras submetidas a tratamentos térmicos de oxigenação em baixas temperaturas, da ordem de 350 e 380 °C não apresentam comportamento dito metálico. Ainda mais, além de não serem metálicas (contrariando o comportamento observado para a maioria dos RE123 supercondutores) não foi observada evidência de supercondutividade em membros de Pr123 através de medidas de transporte em temperaturas tão baixas quanto 5 K. Todos os materiais analisados apresentaram um comportamento semicondutor caracterizado por um mecanismo ativado termicamente do tipo “variable range hopping”.

Por outro lado, observa-se alterações no comportamento de transporte destes materiais em função dos períodos de tratamento térmico de oxigenação. Entretanto, estas alterações não parecem ser compatíveis com a ocorrência de supercondutividade nestes compostos Pr123. Isso pode ser confirmado baseado no fato de que as estimativas acerca da fração volumétrica supercondutora FVS encontrada nestes materiais (apenas duas) revelam valores entre 5 a 15 % [20, 1]. Se nossas amostras apresentassem FVS da ordem de, no mínimo, 5 % alterações perceptíveis no comportamento de $\rho(T)$ ao redor de 90 K deveriam ser detectáveis. A partir dos comportamentos observados nas propriedades de transporte fica difícil detectar a presença de supercondutividade nestes materiais baseado no descrito acima. Frações volumétricas supercondutoras estimadas de 5 a 15 % [1,2,20] deveriam promover pelo menos uma diminuição na magnitude de $\rho(T)$ ao redor de ~ 90 K, evidenciando, pelo menos, a formação de pares de Cooper. Uma subsequente aplicação de altos campos magnéticos levaria a separação destes pares e, conseqüentemente, a formação de portadores normais. Isto resultaria em uma observada magnetorresistência $R(T, H)$ negativa no sistema, como já observado em sistemas com baixa FVS [21]. Tais alterações no comportamento de $R(T, H)$ poderiam estar relacionadas com a presença de pequenas regiões supercondutoras de Pr123 envoltas por

uma matriz isolante de Pr123 não-supercondutor.

Mesmo que alterações na estrutura cristalina ou o comportamento de transporte destes materiais não favoreçam o ponto de vista que haja supercondutividade neste membro, uma possibilidade a ser explorada seria a obtenção de informações do comportamento magnético do Pr123, via medidas de magnetização. Os resultados deste tipo de caracterização são apresentados na próxima seção, com o objetivo de detectar frações menores que 5 % de FVS.

Referências

- [1] Z. Zou, K. Oka, T. Ito e Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, L18 (1997).
- [2] Z. Zou, J. Ye, K. Oka e Y. Nishihara, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1074 (1998).
- [3] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus e W. K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41**, 1863 (1990).
- [4] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss e A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B* **41**, 4173 (1990).
- [5] A. K. Ganguli, C. N. R. Rao, A. Sequeira e H. Rajagopal, *Z. Phys. B* **74**, 215 (1989).
- [6] H. M. Luo, B. N. Lin, Y. H. Lin, H. C. Chiang, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu, T. J. Lee, H. C. Ku, C. H. Liu, H. -C. I. Kao, J. B. Shi, J. C. Ho, C. H. Chang, S. R. Huang e W. -H. Li, *Phys. Rev. B* **61**, 14825 (2000).
- [7] M. B. Maple, Y. Dalichaouch, J. M. Ferreira, R. R. Hake, B. W. Lee, J. J. Neumeier, M. S. Torikachvili, K. N. Yang e H. Zhou, *Physica C* **148**, 155 (1987).
- [8] B. Grévin, Y. Berthier, P. Mendels e G. Collin, *Phys. Rev. B* **61**, 4334 (2000).

- [9] T. Wada, N. Suzuki, T. Maeda, A. Maeda, S. Uchida, K. Uchinokura e S. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1989 (1988).
- [10] K. Takita, H. Katoh, H. Akinaga, M. Nishino, T. Ishigaki e H. Asano, *Jap. J. Appl. Phys.* **27**, L57 (1988).
- [11] S. Fujihara, N. Yoshida e T. Kimura, *Physica C* **276**, 69 (1997).
- [12] H. A. Blackstead e J. D. Dow, *Phys. Rev. B* **51**, 11830 (1995).
- [13] R. Fehrenbacher e T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3471 (1993).
- [14] S. K. Malik, C. V. Tomy e P. Bhargava, *Phys. Rev. B* **44**, 7042 (1991).
- [15] M. Muroi e R. Street, *Physica C* **314**, 172 (1999).
- [16] U. Staub, M. Shi, A. G. O'Conner, M. J. Kramer e M. Knapp, *Phys. Rev. B* **63**, 13422 (2000).
- [17] W. H. Tang e J. Gao, *Physica C* **315**, 66 (1999).
- [18] Y. H. Lin, B. N. Lin, Y. X. Lin, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu e H. C. Ku, *J. Appl. Phys.* (in press).
- [19] N. F. Mott, "Metal-Insulator Transition", Taylor & Francis Inc (1990).
- [20] F. M. Araujo-Moreira, P. N. Lisboa, W. A. Ortiz, S. M. Zanetti e E. R. Leite, *Physica B* **284**, 1033 (2000)
- [21] M. J. R. Sandim, P. A. Suzuki, S. Spagna, S. C. Tripp, R. E. Sager e R. F. Jardim, *Physica C* **289**, 265 (1997).

3.6 Propriedades magnéticas do composto Pr123

Como discutido anteriormente, as medidas de transporte em amostras de Pr123 não revelaram evidência de supercondutividade nesses materiais, ou seja, não ocorreram alterações que indicassem tal fenômeno no comportamento das curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ em uma larga faixa de temperatura $5 \leq T \leq 300$ K. A hipótese de que estes materiais possuem frações volumétricas supercondutoras FVS menores que 5 % poderia explicar, a priori, o comportamento semicondutor apresentado por elas. Desta forma, alterações nas medidas de magnetização poderiam revelar evidência destas pequenas frações supercondutoras possivelmente presentes no material. Para tal, é necessário entender um pouco mais o comportamento magnético dos materiais supercondutores.

Os supercondutores são materiais diamagnéticos, abaixo de sua temperatura crítica T_c . Portanto, sua magnetização é negativa. Quando comparamos a magnitude deste valor, obtêm-se valores da ordem $\sim -1/4\pi$, para compostos que apresentam 100 % de fração volumétrica supercondutora FVS, no limite de baixos campos magnéticos e baixas temperaturas. Um exemplo deste comportamento está mostrado na Figura 3.6.1, para uma amostra de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, obtida pelo método de

precursores sol-gel e submetida aos mesmos tratamentos térmicos utilizados anteriormente, ou seja, tratamento de sinterização em atmosfera inerte a 810 °C por 72 h, seguido de tratamento em atmosfera oxidante a 350 °C por 80 h. Através de um magnetômetro do tipo SQUID, a magnetização pode ser obtida. Nesta figura está representada a susceptibilidade magnética ($\chi = M/H$) como função da temperatura para um campo aplicado de 50 Oe.

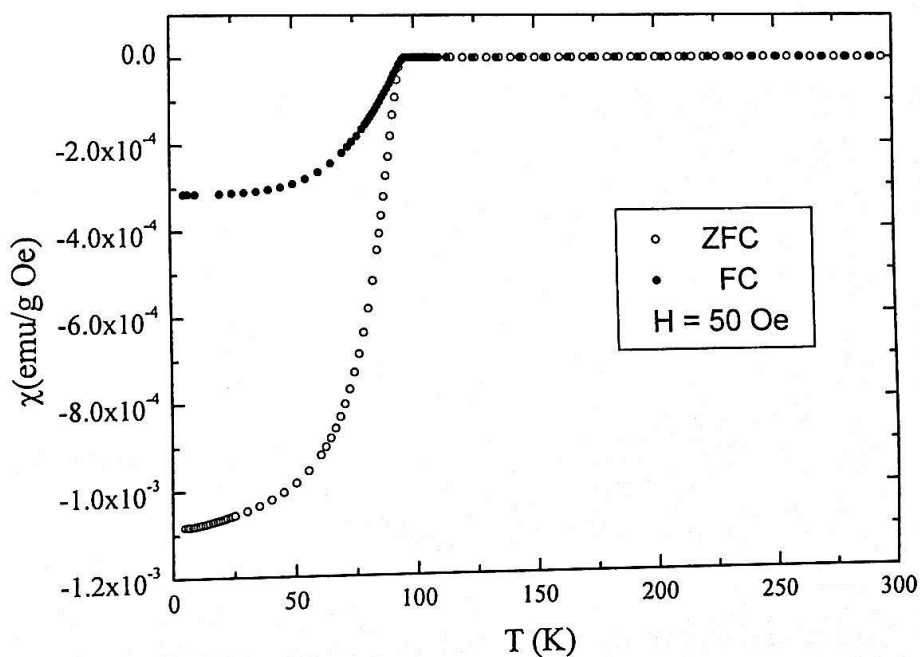


Figura 3.6.1: Susceptibilidade magnética do Nd123 em medidas ZFC e FC.

Como pode ser observado, o sinal é paramagnético no intervalo de temperatura de 300 até 100 K, então torna-se negativo abaixo de ~ 96 K, temperatura crítica supercondutora desta amostra. Mesmo com um campo

aplicado de 50 Oe, é possível observar que a magnitude do sinal diamagnético, por grama de material, é alta, da ordem de 10^{-3} , para a curva ZFC. As propriedades de transporte desta amostra não provocam surpresa: há a transição para o estado de resistividade elétrica zero a partir de 96 K (curva não apresentada). Entretanto, as mesmas medidas feitas para uma amostra do Pr123 não correspondem ao observado para o composto Nd123, como pode ser visto na Figura 3.6.2.

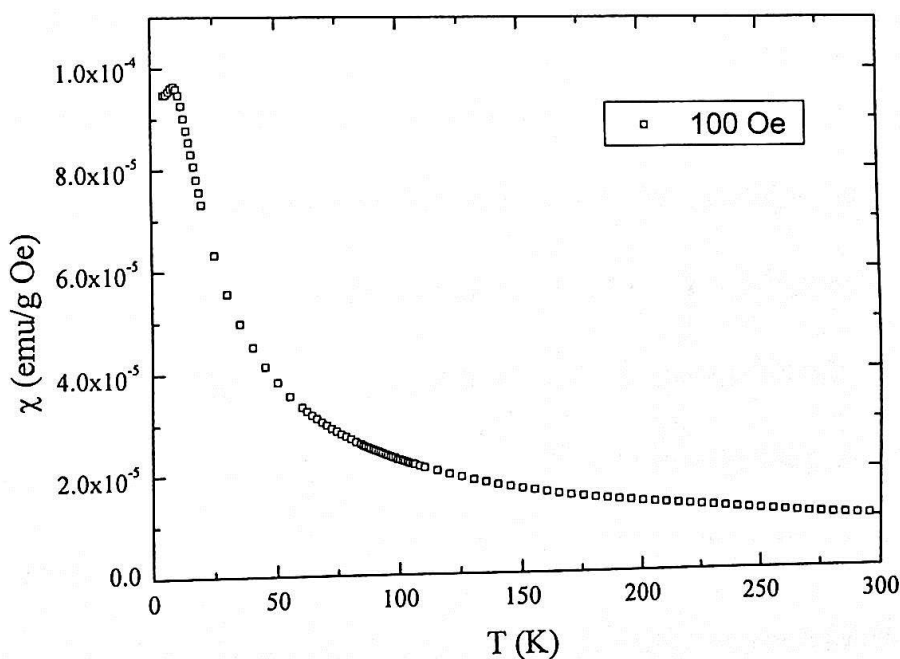


Figura 3.6.2: Susceptibilidade do Pr123 em um campo aplicado de 100 Oe.

A amostra de Pr123 considerada foi aquela que apresentou a menor magnitude de resistividade elétrica, ou seja, ela corresponde àquela

tratada por 10 h, em atmosfera oxidante e a 380 °C. Seu comportamento magnético é o de um composto paramagnético, ou seja, ela apresenta susceptibilidade magnética positiva e monotonicamente crescente com o decréscimo da temperatura de 300 a ~ 20 K. É nítido também que nenhuma alteração ao redor de 100 K pode ser observada na curva do Pr123. Porém, em baixas temperaturas, $T \sim 15$ K, há o ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Pr. Nota-se também que a magnitude do sinal paramagnético ao redor de 5 K é da ordem de 10^{-5} (emu/g Oe), ou seja da ordem de 100 vezes menor em magnitude e em módulo, quando comparado com o valor obtido para o composto Nd123 (ver Figura 3.6.1).

Portanto, ainda é difícil relacionar este comportamento com a possível presença de supercondutividade no Pr123. Mesmo se houvesse uma FVS pequena, devido a alta magnitude da susceptibilidade magnética dos materiais supercondutores (da ordem de 10^{-2} emu/g Oe), estas pequenas frações deveriam ser espelhadas nas medidas de $\chi(T)$. Sendo assim, uma discussão a respeito *da possível ocorrência de supercondutividade no Pr123 pode ser feita e fundamentada em duas hipóteses*: i) o material é composto de regiões diamagnéticas, de tamanhos aproximados de algumas centenas de Å e da ordem do comprimento de penetração de London $\lambda_L(0) \sim 1500$ Å, mas estas ocupando pequenas frações volumétricas do material, da ordem de

5 % ou menor; ii) pequenas regiões diamagnéticas, de tamanho aproximado de algumas *dezenas* de Å, e também ocupando pequenas frações volumétricas, da ordem de 5 % ou menor do material. Convém esclarecer que o comprimento de London considerado de $\lambda_L(0) \sim 1500$ Å é válido no limite de baixas temperaturas. Considerando a Teoria de Dois Fluidos [1], o comprimento de penetração é dado por:

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2}. \quad (1)$$

Portanto, a blindagem do campo magnético é mais efetiva no limite de baixas temperaturas, como pode ser deduzido de (1). Para detalhar a influência de cada hipótese nos resultados de magnetização, cada uma será discutida separadamente a seguir.

3.6.1 Discussão da hipótese (i)

Considerando a hipótese (i), pode-se supor que o composto Pr123 é formado de duas componentes: (a) regiões diamagnéticas de Pr123 supercondutor (PrS) com tamanhos de algumas centenas de Å da ordem do comprimento de penetração de London $\lambda_L(0)$ (e desta forma não seriam facilmente destruídas por um campo magnético aplicado); e (b) regiões

paramagnéticas de Pr123 isolantes (PrI), constituindo a chamada matriz isolante do composto. Para a discussão que se segue, o valor considerado para $\lambda_L(0)$ será da ordem de 1500 Å, valor estimado para o membro Y123 [2].

Se a hipótese (i) fosse válida para estes materiais, alterações perto da temperatura crítica deveriam ser perceptíveis via medidas de $\chi(T)$, pois a magnitude do sinal 100 % diamagnético do PrS é, pelo menos, duas ordens de grandeza maior que os sinais apresentados devido a PrI. Portanto, para uma FVS de 5 % ou menor, estas contribuições diamagnéticas poderiam ser observáveis.

Algumas contribuições destas FVS foram estimadas e podem ser vistas na Figura 3.6.3. Para a contribuição diamagnética foi considerado o sinal diamagnético do Nd123 (ver Figura 3.6.1) como as frações supercondutoras no composto (PrS), sobreposto ao sinal paramagnético do Pr123 (PrI). A relação que expressa a susceptibilidade magnética do “compósito” Pr123 com suas duas contribuições magnéticas é dada por:

$$\chi = \chi_{Pr} \left(\frac{M_{Pr}}{\% (M_{Pr} + M_{Nd}) + M_{Pr}} \right) + \chi_{Nd} \left(\frac{\% (M_{Pr} + M_{Nd})}{\% (M_{Pr} + M_{Nd}) + M_{Pr}} \right). \quad (2)$$

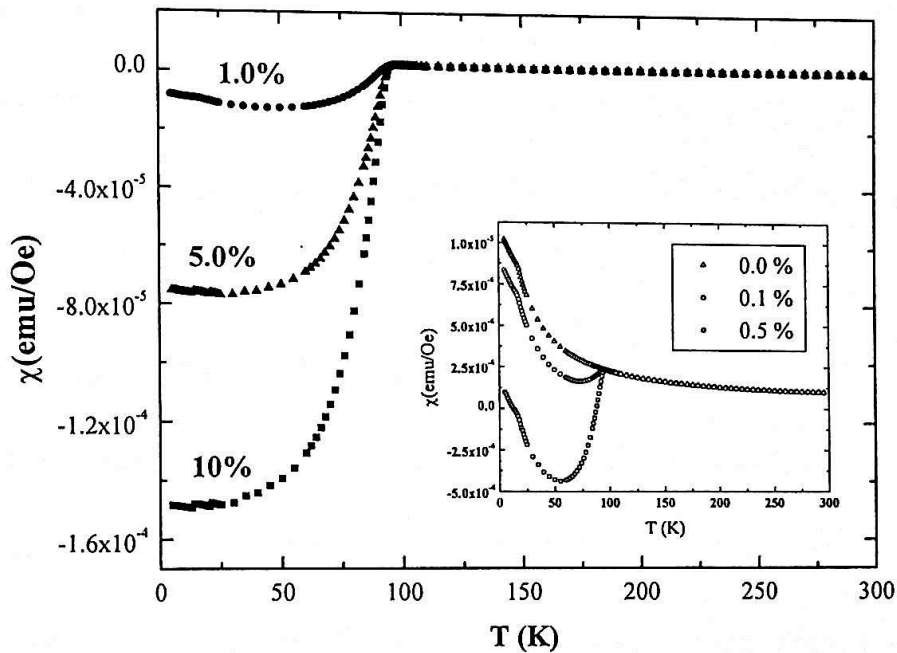


Figura 3.6.3: Contribuições diamagnéticas para o comportamento paramagnético do Pr123.

Na expressão (2), χ corresponde a susceptibilidade magnética do “compósito Pr123”, χ_{Pr} e χ_{Nd} são os valores experimentais da susceptibilidade dos compostos Pr123 e Nd123, % são as FVS e M são as contribuições em massa de ambos os compostos Pr123 e Nd123. Note que a contribuição diamagnética somente surge no segundo membro em (2) e ainda para % não nula, como deveria ser. Os valores experimentais utilizados de χ_{Nd} são aqueles correspondentes a medida ZFC, mostradas na Figura 3.6.1. Assumindo que somente há contribuição paramagnética, ou seja % = 0, a susceptibilidade magnética assume valores positivos, de acordo

com o esperado para um material paramagnético, correspondendo aos resultados mostrados na Figura 3.6.2. Para FVS não nulas há alterações no comportamento magnético do compósito, como pode ser observado para 0.1 % de volume supercondutor, apesar de χ não assumir magnitudes negativas. Isto pode ser explicado devido a alta magnitude da contribuição paramagnética da parcela PrI do material, sendo maior que a contribuição devido a parcela diamagnética. Somente quando esta última contribuição é maior que a paramagnética, há o aparecimento de sinal diamagnético robusto, ou seja, negativo. Mesmo assim, pode-se perceber claramente a queda no sinal da susceptibilidade magnética, a partir de ~ 95 K, para FVS da ordem de apenas 0.1 %.

Aumentando-se a porcentagem de material supercondutor, maior é a contribuição diamagnética e, finalmente para 5 % de FVS, o material apresenta uma curva similar a da amostra de Nd123, como apresentado na Figura 3.6.1. Entretanto, como ainda há a contribuição paramagnética de PrI, a ordem de magnitude é menor que a apresentada naquela figura. É importante dizer que estas ilhas são de tamanho tal que não sofram interferência da penetração do campo magnético, ou seja, suas dimensões devem ser maiores que o comprimento de penetração de London $\lambda_L(0)$ do material supercondutor.

Portanto, como consequência do fato que o sinal diamagnético de 100 % ser robusto, espera-se que uma porcentagem pequena de contribuição diamagnética seja suficiente para evidenciar a presença de supercondutividade, a partir dos resultados de magnetização. De acordo com os resultados de susceptibilidade magnética do Pr123, apresentados na Figura 3.6.2, é possível verificar que não há evidência alguma desta presença. Portanto, a hipótese (i) não pode ser considerada como explicação dos resultados experimentais obtidos. É importante lembrar que se estas regiões PrS existissem no composto, alterações no comportamento de transporte também deveriam ser detectáveis ao redor de 90 K, principalmente nas curvas de magnetoresistência [3]. Entretanto, nenhuma alteração foi observada nos resultados apresentados na seção anterior para nenhuma faixa de temperatura analisada. Desta forma, continuando a análise dos comportamentos de magnetização obtidos, para uma possível explicação dos resultados apresentados, devemos levar em consideração a hipótese (ii).

3.6.2 Discussão da hipótese (ii)

Considerando a hipótese (ii) como sendo válida, tem-se pequenas regiões supercondutoras com dimensões de algumas dezenas de Å,

de forma que elas deveriam ter seu sinal diamagnético facilmente destruído pela aplicação de campos magnéticos razoavelmente pequenos (da ordem de 100 Oe), pois nesta situação, as dimensões destas regiões PrS seriam bem menores que o comprimento de penetração de London $\lambda_L(0) \sim 1500 \text{ \AA}$ [2]. Como consequência disso, os efeitos provenientes de sinais diamagnéticos poderiam ser facilmente mascarados pelas contribuições paramagnéticas do sistema. Esta hipótese parece ser mais compatível com nossos resultados experimentais.

Esta hipótese tem suporte nos resultados de medida de resistência elétrica superficial em filmes finos policristalinos de Pr123, analisados por Blackstead et al. [4-6]. Segundo este trabalho, o Pr123 é *um supercondutor* cujas regiões supercondutoras são pequenas. Neste caso, o Pr123 pode ser classificado como um material supercondutor granular [7]. Estas regiões não são facilmente detectáveis via medidas de magnetização, pois há uma contribuição paramagnética volumétrica do material, proveniente da região não-supercondutora. Esta contribuição paramagnética provém de Pr123 com uma quantidade considerável de Pr no sítio do Ba, e vice-versa [6]. Considerando agora as FVS, sua presença pode ser comprovada a partir da diminuição da resistência superficial nos filmes de Pr123, um comportamento similar ao observado em filmes supercondutores

de Y123 [4, 5]. Entretanto, o comportamento de magnetização volumétrica e resistividade elétrica mostraram características de um composto paramagnético e isolante. Portanto, a técnica de resistência elétrica superficial é útil na detecção destas pequenas regiões diamagnéticas.

Considerando, portanto, os resultados de Blackstead et al. [4], é difícil imaginar frações do material que apresentassem evidência de supercondutividade a partir de resultados de magnetização do Pr123 apresentados anteriormente. Pode-se considerar que o "background" paramagnético decorrente do PrI pode ser alto o suficiente para mascarar qualquer sinal do estado supercondutor proveniente de PrS. Uma tentativa de seguir por este caminho foi realizada por Araújo-Moreira et al. [8, 9]. Nestes trabalhos, a lei de Curie-Weiss foi aplicada para temperaturas maiores que 200 K, de forma que uma subtração puramente paramagnética dos dados de magnetização levaram à contribuições diamagnéticas no limite de baixas temperaturas. Foi estimado cerca de 5 % de fração supercondutora nestes materiais. Os materiais puramente paramagnéticos obedecem a lei de Curie-Weiss, $\chi = C/T - \theta$, onde χ é a susceptibilidade magnética, C é uma constante relacionada com o momento magnético do íon considerado e θ está relacionada com o tipo de ordenamento magnético do sistema.

O mesmo procedimento utilizado na referência 8 foi tomado para os resultados de magnetização de uma amostra de Pr123 submetida ao tratamento térmico em atmosfera inerte, por 130 h a 810 °C. Esta amostra mostrou ser altamente resistiva, com uma estrutura cristalina tetragonal e com conteúdo extremamente baixo de oxigênio. Com certeza esta amostra não poderia apresentar propriedades supercondutoras, como pode ser observado pela sua curva de suscetibilidade magnética representada na Figura 3.6.4 e resistividade elétrica na Figura 3.5.1 (ver página 81).

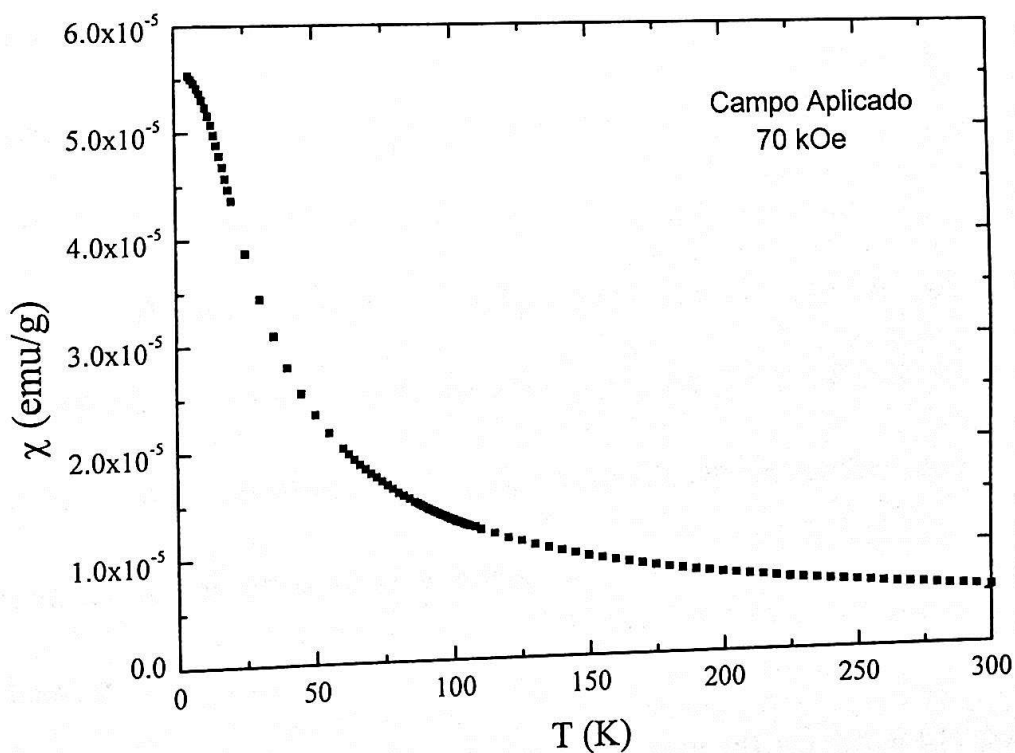


Figura 3.6.4: Suscetibilidade magnética do Pr123 tratado a 810 °C em Ar por 130 h.

Este resultado foi obtido fazendo-se uma medida FC (Field Cooled) com um campo aplicado de 70 kOe. Além do material não apresentar supercondutividade pelas razões citadas acima, este campo é extremamente alto para que “qualquer contribuição diamagnética diminuta pudesse ser observada”. Portanto, nenhuma alteração poderia ser observada ao redor de 90 K. Para o ajuste da lei de Curie-Weiss, foi utilizada a expressão geral $\chi = C/(T-\theta)$. Os intervalos de temperatura utilizados foram 200 a 300 K, 150 a 300 K e 100 a 200 K. Estes foram utilizados devido ao comportamento paramagnético esperado para esta família de compostos acima de sua temperatura crítica $T_c \sim 90$ K. Desta forma, evita-se qualquer alteração no comportamento magnético dos materiais devido a “possíveis” contribuições diamagnéticas.

A subtração do “background” paramagnético ajustado aos dados experimentais está representada na Figura 3.6.5. Como indicado na figura, tem-se representado $-1/\chi_{\text{ajustado}}$ como função da temperatura. O sinal “diamagnético” é observado a partir dos valores de $-1/\chi_{\text{ajustado}}$ acima da abscissa e em uma temperatura de transição de $T_c \sim 200$ K, não correspondendo de forma alguma a temperatura crítica esperada para esta família de compostos. As curvas para os vários intervalos estão sobrepostas, decorrentes do fato que o ajuste foi realizado utilizando dados de

magnetização com um campo magnético aplicado extremamente alto, da ordem de 70 kOe.

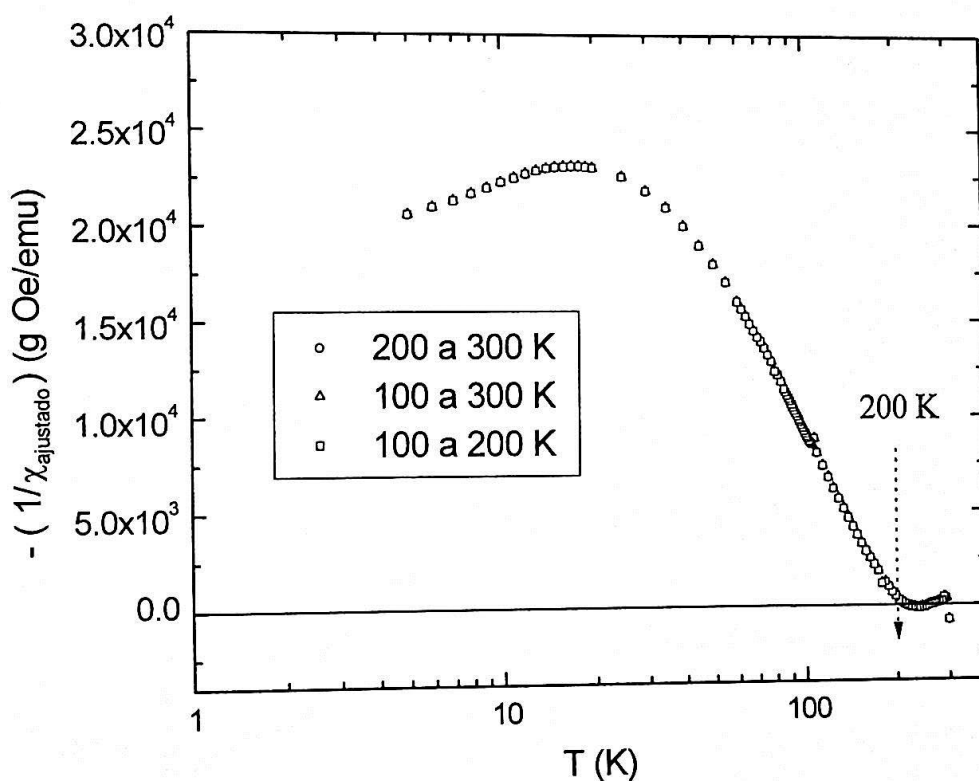


Figura 3.6.5: Subtração do “background” paramagnético do Pr123 para vários intervalos de ajuste. Os dados iniciais são de uma amostra tratada a 810 °C por 130 h em atmosfera inerte.

Como um último exemplo deste tipo de procedimento, o mesmo ajuste foi usado para a mesma amostra, mas com um campo aplicado de 100 Oe. Comportamentos distintos foram obtidos para os intervalos de 200 e 300 K e 150 e 300 K, como pode ser observado na Figura 3.6.6. Para o intervalo de 200 a 300 K, há o surgimento da contribuição diamagnética

em baixas temperaturas, a partir de 66 K, enquanto que para o intervalo de 150 a 300 K, há a mesma contribuição a partir de 170 K, novamente incompatível com a temperatura crítica esperada para esta classe de materiais. Portanto, a escolha do intervalo de ajuste da lei de Curie-Weiss resulta em diferentes valores de possíveis temperaturas críticas T_c .

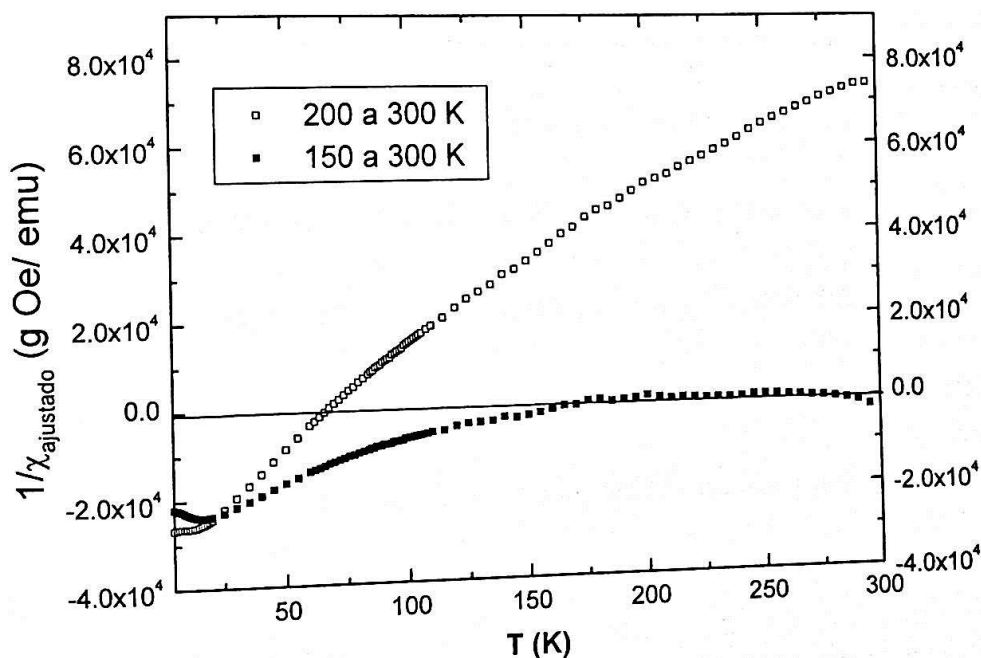


Figura 3.6.6: Subtração do "background" paramagnético do Pr123 submetido a um campo de 100 Oe.

Dentro deste cenário, é altamente improvável que FVS da ordem de 5 % (ou menor) estejam presentes no material. Como visto anteriormente, o sinal diamagnético para estes volumes de fase supercondutora é robusto, apresentando ordens de magnitude tais que

facilmente poderiam ser observáveis e sempre abaixo da temperatura crítica sugerida para a família RE123, ou seja, $T_c \sim 90$ K. Conclui-se, portanto, que considerar somente o comportamento paramagnético do material resulta em um procedimento, no mínimo, incompleto.

Dos resultados apresentados, é possível concluir que não há contribuição diamagnética de FVS no Pr123. Considerando as influências que estas poderiam exercer no comportamento magnético destes compostos, tem-se que os resultados apresentados são incompatíveis com a presença de um estado supercondutor para o Pr123 analisado nestes experimentos. Portanto, outros tipos de contribuições para a $\chi(T)$ poderiam estar presentes no comportamento paramagnético do Pr123. Para discutir esse ponto parece ser importante levar em conta outras contribuições para a $\chi(T)$ do Pr123 como a influência do chamado Campo Elétrico Cristalino (CEF) na fase paramagnética destes compostos, como será visto a seguir.

3.6.3 Contribuições adicionais ao comportamento paramagnético do Pr123

De fato, os resultados apresentados de $\chi(T)$ para o Pr123 não podem ser explicados simplesmente devido a presença de FVS nem tão pouco devido somente a uma contribuição puramente paramagnética. Se o material apresentasse um comportamento paramagnético, ele obedeceria a lei de Curie-Weiss em qualquer faixa de temperatura. Para exemplificar melhor a questão, vamos considerar os resultados experimentais para o Pr123 submetido a 120 h de oxigenação a 350 °C. Sua curva de susceptibilidade magnética está apresentada na Figura 3.6.7, juntamente com a curva obtida através de um ajuste da lei de Curie-Weiss. Para este ajuste foi considerado que o íon Pr^{+3} possui um momento magnético de $3.58 \mu_B$.

Como pode ser observado nesta figura, o comportamento obtido para os resultados experimentais é completamente distinto daquele que envolve uma contribuição puramente paramagnética. As magnitudes do inverso da susceptibilidade magnética são diferentes em todo o intervalo de temperatura, para ambas as curvas. Entretanto, para temperaturas acima de $T \sim 270 \text{ K}$, pode-se considerar as curvas como paralelas e, portanto, um comportamento puramente paramagnético seria o esperado.

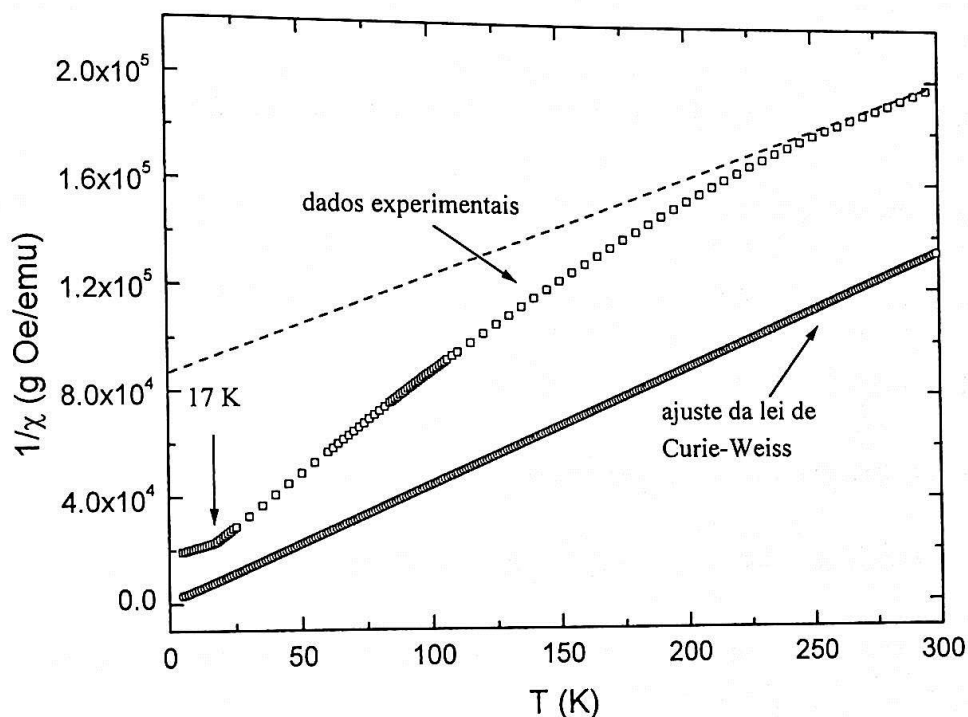


Figura 3.6.7: Inverso de χ como função da temperatura para o Pr123 submetido a 350 °C, por 120 h em O₂. A curva ajustada da lei de Curie-Weiss também é mostrada.

Abaixo de $T \sim 270$ K pode-se observar alterações no comportamento dos resultados experimentais. A concavidade da curva $\chi(T)$ do Pr123 é alterada abaixo de 250 K, indicando claramente desvios da lei de Curie-Weiss. Este comportamento persiste em todo o intervalo $20 \leq T \leq 250$ K, não ocorrendo nenhuma alteração drástica ao redor de ~ 90 K. Pode-se observar também que nas vizinhanças de 17 K, há uma mudança na concavidade da curva e esta tem sua taxa de crescimento alterada. Esta temperatura corresponde ao ordenamento antiferromagnético

da sub-rede do Pr neste composto que é bem conhecido e discutido na literatura [10, 11].

Com base nesse resultado pode-se afirmar que de uma forma geral, o comportamento de $\chi(T)$ não é aquele esperado para um composto paramagnético, possuindo outras contribuições. Resultados similares aos mostrados na Fig. 3.6.7 foram obtidos para as demais amostras, tanto aquelas submetidas a tratamentos de sinterização em atmosfera inerte, como aquelas submetidas a tratamentos térmicos de oxigenação. O comportamento observado desvia-se do obtido considerando-se somente a lei de Curie-Weiss. Portanto, deve-se considerar os efeitos do CEF no comportamento deste material.

A influência desta contribuição para o comportamento da susceptibilidade magnética do Pr e Nd e outros íons terra-rara já é conhecida há bastante tempo [12, 13]. Para temperaturas altas o suficiente, o comportamento da susceptibilidade magnética desses íons obedece a lei de Curie-Weiss. A medida que há um decréscimo da temperatura, desvios desta lei são observados e eles são decorrentes de alterações dos níveis energéticos do íon magnético devido aos átomos ao seu redor, presentes na rede cristalina. Na expressão geral $\chi = C/T - \theta$, modificações devido ao CEF são incorporadas na constante θ , como descrito na referência 12. Como um

exemplo das diferentes contribuições de CEF para amostras de Pr123 analisadas neste trabalho, tem-se valores distintos desta constante, como apresentado na tabela 3.6.1, para amostras tratadas em diferentes tempos, temperaturas e atmosferas. Dos resultados apresentados nesta tabela, fica evidente que o CEF influencia de maneira apreciável o comportamento magnético do Pr123. Estes valores diferentes estão relacionados com a simetria cristalina que o íon possui no arranjo da célula unitária, levando a quebra da degenerescência dos níveis energéticos do Pr^{+3} .

Tabela 3.6.1: Valores do parâmetro θ para diferentes amostras tratadas em diferentes condições de temperatura de tratamento térmico T, diferentes períodos de tratamento térmico t e em diferentes atmosferas (O_2 e Ar.)

T (°C)	t (h)	atmosfera	$\theta(\sigma_\theta)$
300	8	O_2	73.0(5)
380	8	O_2	150.0(5)
380	12	O_2	145.0(5)
350	50	O_2	255.0(5)
350	80	O_2	80.0(5)
350	120	O_2	149.0(5)
810	70	Ar	93.0(5)
810	100	Ar	120.0(5)
810	130	Ar	41.0(5)
820	72	Ar	140.0(5)

Detalhes acerca da teoria envolvendo o CEF podem ser encontrados na referência 12, aplicada aos íons Pr^{+3} e Nd^{+3} .

Alguns membros da família $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, tais como $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [14], $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [15], $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ e $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [16] já foram estudados com relação ao comportamento magnético frente aos efeitos do CEF. As alterações na influência do CEF foram atribuídas a variação no conteúdo de oxigênio do composto, como poderia ser esperado devido a dependência estrutural do campo cristalino. Portanto, os valores diferentes de θ na Tabela 3.6.1 podem ser entendidos devido a contribuições distintas provenientes do CEF, como consequência de alterações estruturais decorrentes da absorção de oxigênio pelo sistema, alterando a simetria cristalina local dos íons. A transição de T-O comum aos membros da família R123 influencia os parâmetros de CEF devido as alterações nos parâmetros de rede a , b e c [14-16], que por sua vez depende fortemente do conteúdo do oxigênio.

Entretanto, no caso de amostras de Pr123 produzidas neste trabalho, não há um comportamento sistemático de alterações do CEF como função do tempo de tratamento térmico de oxigenação, ou como função da temperatura. Isto indica que alterações locais da estrutura cristalina

modificam de maneira apreciável o efeito do CEF, sendo as primeiras de difícil controle.

Com relação a contribuição do campo cristalino nos resultados de susceptibilidade magnética, alterações no comportamento paramagnético dependem fortemente do estado energético que a configuração do sistema se encontra. Isto significa possibilidades de energia de estados singletos, dupletos e tripletos [13]. Na referência 12 o cálculo dos níveis de energias é feito, e uma configuração singlete é considerada para o composto $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. O comportamento magnético considerando-se esta contribuição é mostrado na Figura 3.6.8. A simetria considerada foi a cúbica.

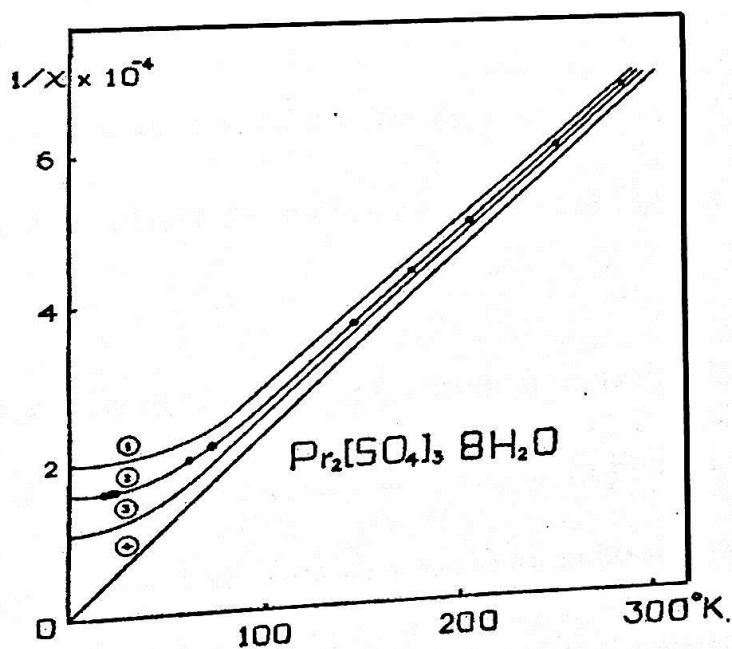


Figura 3.6.8: Comportamento da susceptibilidade magnética como função de uma contribuição singlete do CEF [12].

Como pode ser visto, desvios do comportamento paramagnético são observados somente para temperaturas abaixo de $T \sim 100$ K. A dependência de $1/\chi$ como função de T é linear acima desta temperatura.

Baseado no descrito acima, é importante contextualizar a análise feita para as amostras analisadas aqui. Como aproximação de primeira ordem, a contribuição do CEF para $\chi(T)$ foi considerada para duas amostras: a amostra de Pr123, submetida a 130 h, em atmosfera inerte a 810°C e a amostra submetida a 380°C , por 12 h em O_2 . Para estes dois casos, o melhor ajuste de campo cristalino correspondeu a um estado tripleto com simetria cúbica. Estas contribuições podem ser vistas na Figura 3.6.9. Como característica geral da contribuição de um estado tripleto do CEF, o comportamento acima de 100 K é completamente distinto da contribuição de singleto, levando a uma modificação da concavidade da curva de $1/\chi$ (compare as concavidades das curvas mostradas nas Figuras 3.6.7, 3.6.9 (a) e 3.6.9 (b)).

Esta simulação do campo cristalino foi realizada levando-se em consideração o seguinte: i) o estado de valência do Pr é +3, assumindo um momento magnético de $3.58 \mu_B$; e ii) o peso molecular do composto Pr123 é levemente deficiente em oxigênio, para a amostra tratada em atmosfera

inerte, e com conteúdo completo de oxigênio, para a amostra tratada em atmosfera oxidante.

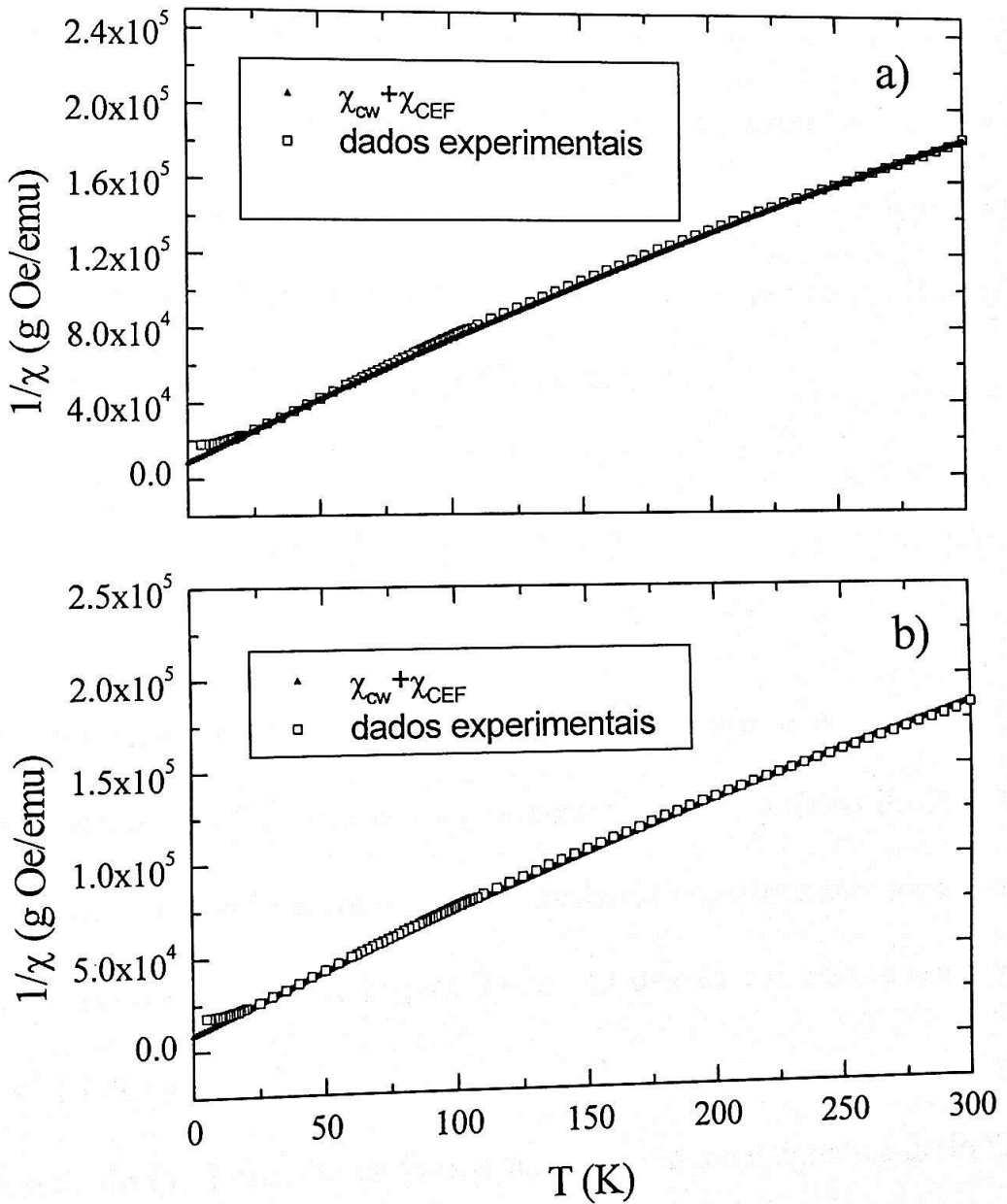


Figura 3.6.9: Contribuições do estado tripleto do CEF para a susceptibilidade magnética de: a) Pr123 tratado a 380 °C por 12h em O₂; e b) Pr123 tratado a 810 °C por 130 h em Ar.

Para o estado tripleto, têm-se três níveis energéticos, definidos como W_7 , W_8 e W_9 , relacionados com a simetria do campo cristalino e com as energias dos estados degenerados, de acordo com a referência 12. Para os resultados apresentados aqui, foram utilizados $W_7 = -72$ meV, correspondendo ao estado fundamental (ground state) do tipo tripleto, $W_8 = 11$ meV, devido ao primeiro estado excitado, que é um dubleto e $W_9 = 39$ meV, um quarteto, como segundo estado excitado. A expressão geral para a susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi = \frac{-N}{H} \sum \frac{\partial W}{\partial H} e^{-w/kT} / \sum e^{-w/kT}. \quad (3)$$

Considerando somente os níveis energéticos acima e a expressão (3), a contribuição do CEF para o comportamento paramagnético do Pr123 pode ser obtida. O acordo entre o ajuste e os dados experimentais foi muito bom e pode ser verificado na Figura 3.6.9. O desvio em baixas temperaturas ($T \leq 15$ K) está relacionado com o ordenamento antiferromagnético da sub-rede do Pr. Portanto, de fato, a susceptibilidade magnética do Pr123 não deve ser admitida apenas como decorrência de um comportamento puramente paramagnético mas deve levar em conta o CEF, de forma que

$\chi = \chi_{CW} + \chi_{CEF}$. Um fato extremamente importante e que não pode ser descartado nessa discussão é que os efeitos de CEF alteram de forma pronunciada o comportamento paramagnético abaixo de $T \sim 150$ K, mesmo que desvios provenientes da lei de Curie-Weiss possam ser observados em temperaturas mais altas. Portanto, torna-se mais difícil uma busca por contribuições de parcelas supercondutoras abaixo desta temperatura. Algumas conclusões podem ser tomadas com relação a estes resultados.

O comportamento magnético do Pr123 confirma a ausência de supercondutividade nestes materiais. Como foi discutido, se de fato houvesse presença de supercondutividade nos compostos estudados, FVS seriam responsáveis por alterações das curvas de susceptibilidade magnética ao redor de ~ 90 K. Mesmo considerando que há um forte "background" paramagnético, a subtração desta contribuição não resulta em possíveis contribuições diamagnéticas e, conseqüentemente, a temperaturas críticas de transição supercondutoras T_c consistentes com os valores próximos de 90 K, comum para esta família de supercondutores. A maneira correta de levar em conta o comportamento magnético é considerando a influência do chamado Campo Elétrico Cristalino CEF, que resulta em uma contribuição adicional para $\chi(T)$ do Pr123, independentemente da sua concentração de oxigênio.

4. Referências

- [1] C. P. Poole, Jr., H. A. Farach, R. J. Creswick, “ Superconductivity”, Academic, San Diego (1995).
- [2] C. P. Poole, Jr., T. Datta e H. A. Farach, “Copper Oxide Supercondutors”, John Wiley & Sons (1988).
- [3] M. J. R. Sandim, P. A. Suzuki, S. Spagna, S. C. Tripp, R. E. Sager e R. F. Jardim, *Physica C* **289**, 265 (1997).
- [4] H. A. Blackstead, J. D. Dow, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz, M. A. Black, P. J. McGinn, A. E. Klunzinger e D. B. Pulling, *Phys. Lett. A* **207**, 109 (1995).
- [5] H. A. Blackstead, J. D. Dow, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz, M. A. Black, P. J. McGinn, A. E. Klunzinger e D. B. Pulling, *Phys. Rev. B* **54**, 6122 (1996).
- [6] H. A. Blackstead e J. D. Dow, *Solid State Commun.* **115**, 137 (2000).
- [7] R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Stroud e M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **50**, 10080 (1994)
- [8] F. M. Araujo-Moreira, P. N. Lisboa, W. A. Ortiz, S. M. Zanetti e E. R. Leite , *Physica B*, **284**, 1033 (2000)

- [8] F. M. Araujo-Moreira, P. N. Lisboa, W. A. Ortiz, S. M. Zanetti, E. R. Leite, A. W. Mombru, L. Guivelder, Y. G. Zhao e V. Venkatesan, *Physica C* **341**, 413 (2000).
- [10] H. M. Luo, B. N. Lin, Y. H. Lin, H. C. Chiang, Y. Y. Hsu, T. I. Hsu, T. J. Lee, H. C. Ku, C. H. Liu, H. -C. I. Kao, J. B. Shi, J. C. Ho, C. H. Chang, S. R. Huang e W. -H. Li, *Phys. Rev. B* **61**, 14825 (2000).
- [11] V. N. Narozhnyi, D. Eckert, K.A. Nenkov, G. Funchs, T. G. Uvarova e K. H. Müller, *Physica C* **312**, 233 (1999).
- [12] W. G. Penney e R Schlapp, *Physical Review* **41**, 194 (1932).
- [13] C. L. Seaman, N. Y. Ayoub, T. Bjørnholm, E. A. Early, S. Ghamath, B. W. Lee, J. T. Market, J. J. Neumeier, P. K. Tsai e M. B. Maple, *Physica C* **159**, 391 (1989).
- [14] U. Staub, J. Mesot, M. Guillaume, P. Allenpach, A. Furrer, H. Mutka, Z. Bowden e A. Taylor, *Phys. Rev. B* **50**, 4068 (1994).
- [15] J. Mesot, P. Allenpach, U. Staub, A. Furrer, H. Mutka, R Osborn e A. Taylor, *Phys. Rev. B* **47**, 6027 (1993).
- [16] L. Soderholm, C. K. Loong, G. L. Goodman e B. D. Dabrowski, *Phys. Rev. B* **43**, 7923 (1991).

4. Conclusões

Amostras policristalinas de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ foram produzidas por duas rotas distintas: mistura de óxidos e carbonatos e através do método de precursores sol-gel. A cinética de formação destes compostos produzidos pelo método sol-gel foi acompanhada a partir de resultados de difração de raios-X. Foi possível verificar que os materiais obtidos a partir de tratamentos térmicos em atmosfera oxidante, em temperaturas tão altas quanto $900\text{ }^\circ\text{C}$, são polifásicos e apresentam um parâmetro de rede c da ordem de 11.69 \AA . Compostos monofásicos, com estrutura tetragonal e parâmetros cristalográficos c robustos, da ordem de 11.88 \AA , foram obtidos em amostras submetidas a tratamentos térmicos em atmosfera inerte, em temperaturas da ordem de $810\text{ }^\circ\text{C}$ e por intervalos de tempo de, no mínimo, 50 h . Esta temperatura mostrou ser alta o suficiente para a ocorrência de dois eventos significativos: (1) decomposição da fase binária PrBaO_3 e consequente formação da fase pretendida de estequiometria $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$; e (2) inibição da troca entre os sítios cristalográficos dos íons Pr^{+3} e Ba^{+2} .

Tratamentos de oxigenação destas amostras alteram sua estrutura cristalina, levando o Pr123 a assumir uma estrutura cristalina ortorrômbica. Para tratamentos térmicos em atmosfera oxidante, em temperaturas da ordem

de 380 °C, o parâmetro cristalográfico c assume valores entre 11.72 a 11.69 Å, para períodos de oxigenação de 8 e 12 h, respectivamente. Para temperaturas de oxigenação mais baixas, da ordem de 350 °C, há uma sistemática diminuição deste parâmetro de rede, resultando em um valor limite de 11.73 Å, em amostras tratadas por 120 h de oxigenação.

Medidas de resistividade elétrica normalizada revelaram que as amostras submetidas a sinterizações em atmosfera inerte apresentam a mesma ordem de magnitude quando seus parâmetros de rede c são semelhantes. Isto significa que não há alterações significativas no crescimento da resistividade elétrica decorrente de uma estabilização deste parâmetro cristalográfico. O comportamento observado de $\rho(T)$ é do tipo semicondutor para todas as faixas de temperaturas analisadas. Este comportamento também foi observado para as amostras submetidas a tratamentos térmicos de oxigenação, não revelando presença de comportamento metálico em nenhuma faixa de temperatura, apesar destas apresentarem magnitudes de resistividade elétrica, de aproximadamente, duas ordens de grandeza menores do que as amostras submetidas a tratamentos térmicos em Ar. Alterações no comportamento de transporte de todas as amostras analisadas não foram observadas ao redor de $T \sim 90$ K, a temperatura crítica supercondutora sugerida para este material.

Medidas de magnetorresistência $\rho(T, H)$ não indicaram alterações no comportamento de transporte destas amostras, mesmo para campos magnéticos aplicados tão altos quanto 7 T, na faixa de temperatura compreendida entre 5 e 300 K. Para as amostras submetidas a tratamentos de oxigenação em 350 °C, um comportamento ativado termicamente, do tipo “variable range hopping”, pode ser observado.

O comportamento magnético do Pr123 é característico de um material paramagnético com uma forte contribuição do campo elétrico cristalino CEF. Este foi encontrado alterar o comportamento esperado de $\chi(T)$, abaixo de ~ 150 K, a partir de uma lei do tipo Curie-Weiss. Para o caso deste material, o efeito do CEF pode ser observado a partir de contribuições de um estado tripleto. Diferentes contribuições deste efeito são decorrentes dos diferentes tratamentos térmicos aos quais as amostras de Pr123 foram submetidas.

Os resultados conjuntos de análise cristalográfica, medidas de transporte e comportamento magnético permitem concluir que diversas amostras de Pr123 estudadas neste trabalho não apresentam evidência alguma de supercondutividade em uma larga faixa de temperatura $5 \leq T \leq 300$ K.

5. Atividades Futuras

Faz parte dos projetos futuros ampliar o estudo aqui feito para filmes finos, visto que estes foram os materiais que mostraram, pela primeira vez, evidência da presença de supercondutividade no sistema $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, a partir da diminuições da resistividade elétrica superficial. Acerca deste ponto, é importante salientar que filmes finos de Pr123 foram depositados pela técnica de abrasão a laser (laser ablation), a partir de uma colaboração com o Dr. João C. L. Martinez, da Johannes Gutenberg Universität, Alemanha. Os filmes foram depositados em substratos de STO (SrTiO_3 orientados (100)) em três diferentes atmosferas. As caracterizações iniciais, a partir de difração de raios-X já estão em andamento. Faz parte deste estudo, a sinterização desses filmes em atmosfera inerte e oxidante, bem como suas caracterizações via medidas de transporte e magnéticas.

O estudo também poderá ser dirigido para monocristais, produzidos a partir do método do fluxo e com materiais de partida do tipo precursores sol-gel. Desta forma, estudos a respeito da cinética de formação e cristalização deste material poderão contribuir para algumas questões abertas a respeito da ausência de supercondutividade no Pr123.

Devido ao bom acordo entre os resultados experimentais e as curvas de susceptibilidade magnética obtidas, levando-se em consideração a contribuição do campo elétrico cristalino, um avanço na determinação precisa dos efeitos do CEF poderá ser dirigido, considerando a influência da oxigenação no composto. Um estudo sistemático do CEF como função do tratamento de oxigenação contribuirá para um maior entendimento do comportamento magnético destes materiais.

A. Anexo I

A.1 Produção e caracterização do composto PrBaO_3

Amostras policristalinas de PrBaO_3 foram produzidas por duas rotas diferentes: (1) mistura de Pr_6O_{11} e BaCO_3 ; e (2) através do método de precursores sol-gel. Os pós resultantes foram submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas $500 \leq T \leq 900$ °C e em atmosfera oxidante. A cinética de formação da fase desejada foi acompanhada através de medidas de difração de raios-X. Estes resultados revelaram que a fase PrBaO_3 , obtida através de precursores sol-gel é formada quando o precursor é tratado em 700 °C por ~ 48 horas.

Amostras provenientes do outro método foram obtidas depois de tratadas a 800 °C pelo mesmo intervalo de tempo. Uma análise das reflexões de Bragg pertencentes a fase PrBaO_3 revelou que este composto cristaliza-se em uma estrutura do tipo perovskita ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$. O cálculo dos parâmetros de rede resultou nos valores $a = 6.31$ Å, $b = 6.21$ Å e $c = 8.52$ Å. Estes valores estão em concordância com os valores listados na literatura [1,2,3,4].

A.2 Introdução

O composto PrBaO_3 tem uma importância básica pois é um material que geralmente é observado como fase adicional em compostos não-supercondutores do tipo $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ para altas concentrações x de Pr [1]. A presença deste composto também foi confirmada através de reflexões dos difratogramas de raios-X de amostras de Pr123 produzidas a partir do método de precursores sol-gel. O composto PrBaO_3 é um antiferromagneto, devido ao ordenamento da sub-rede do Pr, com temperatura de transição $T_N = 11.7$ K.

A.3 Cinética de formação do composto PrBaO_3

O composto PrBaO_3 produzido a partir de mistura de óxidos não foi observado ser de fase única, até ser tratado em temperaturas tão altas quanto 800 °C, em atmosfera oxidante. Na Figura 1(a), o difratograma de raios-X deste material apresenta reflexões de Bragg pertencentes ao Pr_6O_{11} e BaCO_3 , sugerindo que estes não reagiram, para tratamentos térmicos em temperaturas da ordem de 700 °C por 48 h. A partir de um tratamento térmico de 800 °C por 48 h, em atmosfera oxidante, o composto é formado,

sendo praticamente de fase única, como mostrado na Figura 1(b). Os picos são estreitos e a relação sinal-ruído é alta, evidenciando um alto grau de cristalinidade do material. Este resultado mostra que este composto, preparado a partir de mistura de óxidos, pode ser obtido após tratamentos térmicos em temperaturas menores que as utilizadas na obtenção deste material (de cerca de 950 °C ou maiores) pela técnica convencional de mistura de óxidos [1,2,3,4].

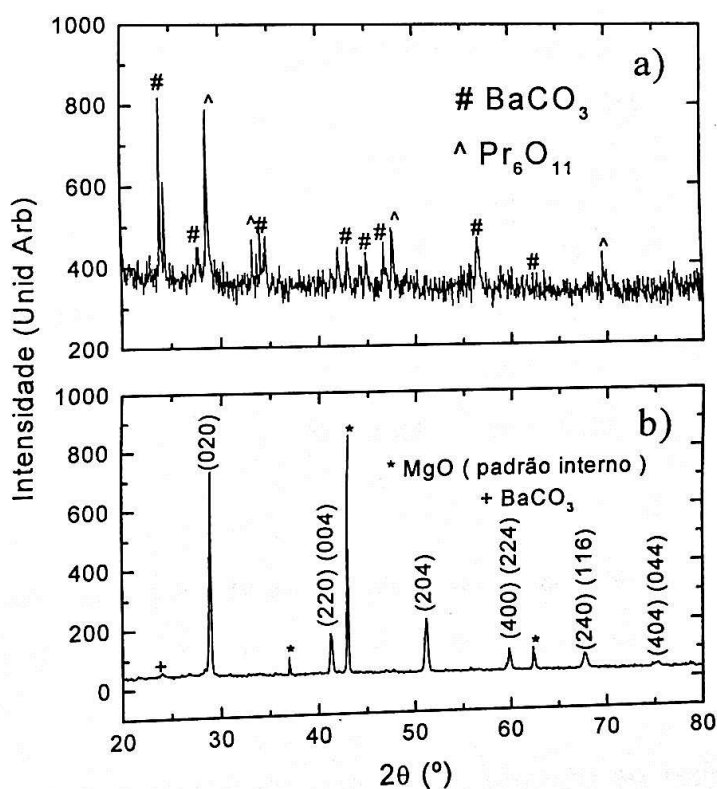


Figura 1: Difratogramas de raios-X do PrBaO_3 obtido a partir de mistura de óxidos: a) tratado a 700 °C por 48 h em O_2 ; e b) tratado a 800 °C por 48 h em O_2 .

O mesmo composto foi produzido a partir do método de precursores sol-gel [5]. Os difratogramas de raios-X estão representados na Figura 2.

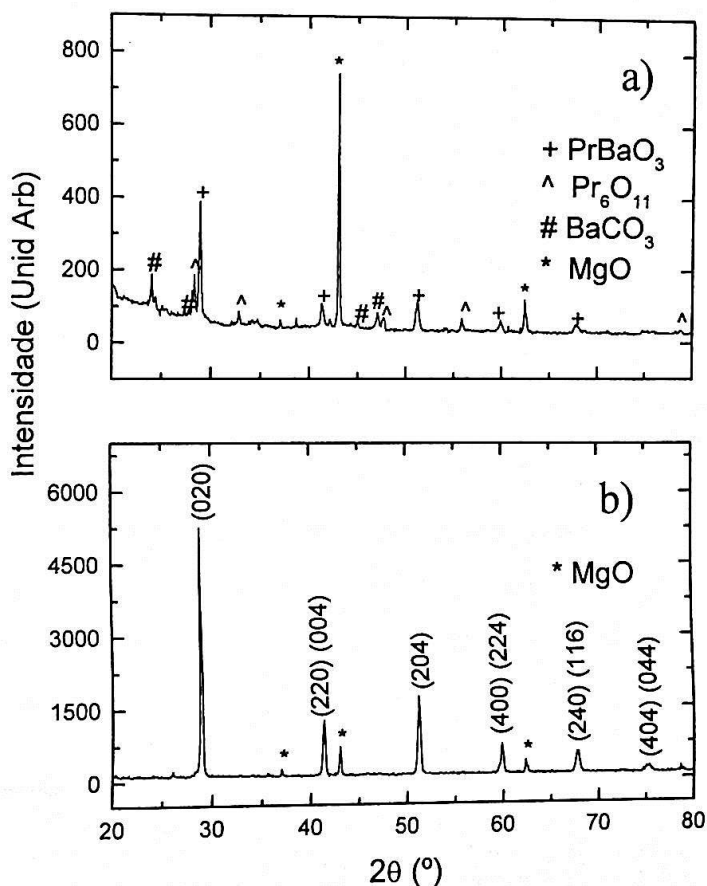


Figura 1: Difratogramas de raios-X do PrBaO_3 obtido a partir do método de precursores sol-gel: a) tratado a 750°C por 48 h em O_2 ; e b) tratado a 800°C por 40 h em O_2 .

Em temperaturas de tratamento térmico ao redor de 750°C , obtém-se a decomposição de óxidos e carbonatos, e a formação da fase desejada PrBaO_3 , como mostrado na Figura 2(a). Entretanto, o material não

revelou ser de fase única, devido a reflexões pertencentes ao Pr_6O_{11} e BaCO_3 . Aumentando-se a temperatura do tratamento térmico, para $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 40 h, obtém-se o material na estequiometria desejada, praticamente de fase única, como caracterizada pelos picos de reflexão de Bragg estreitos e relação sinal-ruído alta, novamente indicando um alto grau cristalino. O difratograma de raios-X desta amostra está mostrado na Figura 2(b). Os resultados dos parâmetros de rede obtidos através do método de mínimos quadrados estão de acordo com os valores listados na literatura (ver Tabela 1).

Tabela 1: Valores dos parâmetros de rede a , b e c para o composto PrBaO_3 , preparado a partir do método de óxidos e de precursores sol-gel. Os mesmos parâmetros, obtidos de dados da literatura, também estão indicados. O erro obtido também está indicado. O grupo espacial é $Pnma$ [4].

tratamento	$a(\sigma_a)$ (Å)	$b(\sigma_b)$ (Å)	$c(\sigma_c)$ (Å)
óxido	6.174 (2)	6.184 (2)	8.722 (2)
sol - gel	6.186 (1)	6.188 (1)	8.751 (1)
ref[1]	6.181 (1)	6.214 (1)	8.722 (1)
ref[2]	6.2037 (3)	6.1787 (3)	8.7261 (4)
ref[3,4]	6.181	6.208	8.727

A.4 Referências

- [1] I. Felner, Y. Yeshurun, G. Hilscher, T. Holubar, G. Schaudy, U. Yaron, O. Cohen, Y. Wolfus, E.R. Yacoby, L. Klein, F.H. Potter, C.S. Rastomjee, R.G. Egdell, *Phys. Rev. B*, **46**, 9132 (1992).
- [2] N. Rosov, J. W. Lynn, Q. Lynn, G. Cao, J. W. Oreilly, P. Pernanbucowise e J. E. Crow, *Phys. Rev. B*, **45**, 982 (1992).
- [3] J. B. Bulman, M. V. Kuric, R. P. Guerfin, S. Foner, E. J. Mcniff, G. Cao, J. Oriely, J. E. Crow e P.P. Wise, *J. Appl. Phys.* **69**, 4874 (1991).
- [4] A. J. Jacobson, B. C. Tofield e B. E. F. Fender, *Acta Cryst. B*, **28**, 956 (1972).
- [5] P. A. Suzuki e R. F. Jardim, *Physica C*, **267**, 153 (1996).