

TESE DE MESTRADO

*“Efeito da dopagem de sulfetos de metais 3d nas propriedades supercondutoras de Bi-2212”*

por

**Cléssio Leão Silva Lima**

**Departamento de Física  
Universidade Federal de Pernambuco  
Cidade Universitária  
50670-901  
Recife-Brasil  
Março de 2002**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**EFEITO DA DOPAGEM DE SULFETOS DE  
METAIS 3D NAS PROPRIEDADES  
SUPERCONDUTORAS DE Bi-2212**

Cléssio Leão Silva Lima

Tese apresentada ao Departamento de Física da  
Universidade Federal de Pernambuco como parte  
dos pré-requisitos para a obtenção do título de  
Mestre em Ciências.

Orientador: J. Albino Aguiar

Março/2002

*A MEU PAI E A MINHA MÃE, MEU IRMÃO  
E A MINHA QUERIDA IRMÃ.*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor J. Albino Aguiar, pela orientação, compreensão, amizade, e por sempre ter dado condições para que o trabalho fosse realizado.

Aos amigos e colegas de laboratório Clécio, Leonardo, David, Petrucio, Nélío, George Caminha, Prof. Marcos Tavares, Prof. Erivaldo, Prof. Marcilio, Prof. Yadava e os demais integrantes do grupo de supercondutividade pela contribuição a este trabalho.

A Renata, pelo amor sempre dado a mim, e pela parte gráfica do trabalho.

Aos amigos do curso Ferraz, Fred, Ana, Jonas, Erick, Lara e tantos outros pelas discussões acadêmicas e não acadêmicas.

Aos amigos de infância Leonardo Ferreira e Walfredo Guerra, e aos amigos Júnior, Cláudio e Rodrigo Vilar pelo apoio nos momentos mais difíceis.

Aos funcionários do departamento de Física: Sr. Ivo, Beбето, João Carlos, Joana, Paula, Linet, Virgínia, Clécio, Marrom bem como os funcionários da limpeza e da oficina mecânica pelo apoio logístico.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica  $T_c$  (HTSC), o estudo substitucional em um sítio tem provado ser útil no entendimento dos aspectos básicos destes sistemas. Aproximadamente todos os HTSC descobertos até agora são cupratos. Assim, o átomo de cobre é de suma importância quando a supercondutividade é suposta residir primeiramente nos planos  $\text{CuO}_2$ . Para substituições no sítio do Cu em cupratos supercondutores de alta  $T_c$ , os metais 3d têm sua própria importância devido ao tamanho similar da estrutura orbital externa e ao raio iônico semelhante ao do Cu. Neste contexto é que entra o sistema  $\text{BiSrCaCuO}$ . Por apresentar apenas um tipo de sítio de Cu este sistema é um dos melhores candidatos capazes de elucidar o mecanismo da supercondutividade. Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da dopagem de NiS e CuS em sistemas do tipo Bi-2212, com composição nominal dada por  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_2\text{O}_{8+\delta}$  onde M = Ni ou Cu. As amostras foram sintetizadas por reação sólida, e caracterizadas estrutural e magneticamente por difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDX), e por medidas de magnetização. As medidas de difração de raios-x mostraram que tanto para as amostras dopadas com CuS quanto para NiS há estabilização da fase Bi-2212 sem a presença de nenhuma fase secundária. As medidas de magnetização *ac* e *dc* comprovaram que as amostras dopadas com CuS e NiS exibem comportamento supercondutor abaixo de  $T_c$ . Porém as dopagens tiveram efeitos diferentes nesses sistemas.

Todas as amostras dopadas com CuS apresentaram  $T_c$  maior que as amostras de Bi-2212 não dopadas. As análises por EDX mostraram que há uma substituição parcial de oxigênio por enxofre na rede Bi-2212 e as imagens obtidas por MEV revelam que a microestrutura das amostras é constituída de por CuS não reagido e pela fase Bi-2212 dopada. Há um aumento da fase Bi-2212 com o acréscimo da dopagem de CuS. Isto nos leva a concluir que o aumento de  $T_c$  nessas amostras deve ser causado por modificações na estequiometria de oxigênio com uma conseqüente melhora na concentração de buracos. Contrário ao que foi observado no sistema dopado com CuS, todas amostras dopadas com NiS apresentaram uma temperatura de transição supercondutora inferior a do supercondutor Bi-2212 não dopado. Nesse caso, há um decréscimo de  $T_c$  com o aumento da concentração de NiS. Aqui parece que o efeito combinado da substituição de Cu por Ni e de S por O nos planos de  $\text{CuO}_2$  produz a uma forte localização dos portadores de carga ao mesmo tempo em que há um acréscimo na concentração de buracos. O efeito conjunto desses fenômenos é uma redução na temperatura de transição supercondutora do sistema. No entanto, a deteriorização da supercondutividade não é dramática.

## ABSTRACT

Since the discovery of high temperature superconductors, (HTSC) substitution and doping studies have been of immense importance for basic understanding of these systems. Most of the high temperature superconductors, discovered till now, are cuprates. Therefore Cu atoms are of prime importance when it is supposed that superconductivity resides in the  $\text{CuO}_2$  planes. Due to existence of essentially one kind of Cu site, BiSrCaCuO superconductor system is a simpler and better candidate for studying the effect of substitution on the superconducting properties. Normally metal oxides are used for the substitution and doping studies in HTSC. For on-site Cu substitution, 3d metallic elements possess a favorable condition due to their closer ionic sizes and outer shell configurations to that of copper. The objective of the present work is to study the effect of NiS and CuS doping on Bi-2212 superconductors with the nominal composition  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_2\text{O}_{8+\delta}$  where  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$ . These materials were synthesized by solid state reaction process. Structural and magnetic characterization of these materials were carried out using x-ray diffractometry, scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive x-ray (EDX) analysis and magnetization measurements. X-ray diffractometry studies and magnetization measurements show stabilization of superconducting Bi-2212 phase in both CuS as well as NiS doped materials. There is no evidence of any secondary phase in these samples. Both CuS and NiS doped samples present a superconducting behavior below  $T_c$ , however the doping level has different effects on CuS and NiS doped systems.

All the CuS doped samples exhibited a higher  $T_c$  than that of the undoped Bi-2212 superconductors. EDX analysis shows incorporation of S in the Bi-2212 lattice and SEM images show that the microstructures of the samples consist of unreacted copper oxide and Bi-2212 phase. Bi-2212 phase component improves with the CuS doping level. In view of above observations, most likely improvement in  $T_c$  of the CuS doped Bi-2212 superconductors is due to modifications in the oxygen stoichiometry of the samples with a consequent improvement in hole concentration. Contrary to the CuS doped system, all the NiS doped samples gave a  $T_c$  lower than the superconducting transition temperature of Bi-2212 superconductors. It appears that Ni substitution for CuO planes and modification of oxygen content due to S substitution on O places jointly produce strong localization of charge carriers and at the same time improve the hole concentration of the system. These combined phenomena are responsible for the deterioration of superconductivity of NiS doped Bi-2212 superconductors, although superconductivity deterioration is not much profound.

# ÍNDICE

## **Capítulo 1:** Introdução à supercondutividade.

1.1 – Histórico fenomenológico.	1
1.2 – História dos materiais supercondutores.	3

## **Capítulo 2:** Propriedades fundamentais do estado supercondutor.

2.1– Introdução.	6
2.2 – Resistividade elétrica zero.	6
2.3 – Efeito Meissner.	8
2.4 – Campo crítico e a termodinâmica do estado supercondutor.	11
2.5 – Efeito Josephson.	12
2.6 – Fenomenologia do estado supercondutor.	
2.6.1 – Eletrodinâmica do estado supercondutor: teoria de London.	14
2.6.2 – Comprimentos característicos, quantização de fluxóides: teoria de Ginzburg-Landau.	17
2.6.3 – Supercondutores do tipo I e do tipo II: teoria de Abrikosov.	26
2.6.4 – A Supercondutividade em materiais anisotrópicos: teoria de Lawrence – Doniach.	28

## **Capítulo 3:** O sistema BiSrCaCuO.

3.1 – Estrutura das perovskitas.	32
3.2 – Óxidos supercondutores de alta temperatura.	34
3.2.1 – Estrutura de camadas e regras de empilhamento.	36
3.2.2 – Árvore familiar dos supercondutores de alta temperatura.	43
3.2.3 – Simetria.	46
3.2.4 – Configuração dos íons: número de coordenação e distâncias interatômicas.	46
3.2.5 – A família dos cupratos supercondutores.	47
3.3 – O sistema BiSrCaCuO.	50

## **Capítulo 4:** O experimento: síntese e caracterização do sistema Bi-2212 dopado com sulfetos 3d.

4.1 – Técnicas de preparação e caracterização utilizadas.	
4.1.1 – Síntese por reação em estado sólido.	68
4.1.2 – Difractometria de raios-x.	69
4.1.3 – Análise de raios-x por dispersão de energia (EDX).	71
4.1.4 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	71
4.1.5 – Magnetização <i>ac</i> e <i>dc</i> .	72
4.2 – Procedimentos experimentais.	
4.2.1 – Preparação das amostras $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{\delta+\delta}$ dopadas com CuS ou NiS.	76
4.2.2 – Caracterização das amostras do sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{\delta+\delta}$ dopadas com CuS ou NiS: técnicas de medidas utilizadas:	
4.2.2.1 – Difração de raios-x.	79
4.2.2.2 – Magnetização <i>ac</i> e <i>dc</i> .	79
4.2.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de raios-x por dispersão de energia (EDX).	80
4.3 – Resultados experimentais e discussão.	
4.3.1 – Estrutura dos compostos $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{2,1}\text{Ca}_{0,8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_2\text{O}_{\delta+\delta}$ onde M = Ni ou Cu.	80
4.3.2 – Magnetização <i>ac</i> e <i>dc</i> das amostras $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{2,1}\text{Ca}_{0,8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_2\text{O}_{\delta+\delta}$	83
4.3.3 – Análise química e morfológica do $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{2,1}\text{Ca}_{0,8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{\delta+\delta}$ para valores de $x = 0, 0,01, 0,05$ e $0,10$ .	87
<b>Capítulo 5:</b> Conclusões.	89
<b>Referências</b>	91



# CAPÍTULO 1

## Introdução à supercondutividade

### 1.1 – Histórico fenomenológico

O fenômeno da condução de eletricidade por certos materiais foi descoberto por S. Gray, em 1729, ainda na era da eletricidade estática [1]. Em 1825, G. S. Ohm investigou pela primeira vez as propriedades da condutividade metálica usando um galvanômetro [2].

O primeiro passo importante no intuito de conhecer microscopicamente o fenômeno da condução metálica foi desenvolvido entre 1898 e 1905 por P. Drude, E. Riecke e H. A. Lorentz [3]. Desses esforços nasceu o que agora conhecemos como teoria clássica eletrônica dos metais. Esta teoria propõe que os elétrons livres no metal formem um gás, o gás de elétrons livres, e que esse gás, sendo espalhado pelos íons positivos que formam a estrutura cristalina, tenha condutividade elétrica dada pela expressão:

$$\sigma = \frac{ne^2l}{mv} \quad (1.1)$$

onde  $n$  é a densidades de elétrons livres,  $e$  e  $m$  são sua carga e massa,  $v$  sua velocidade térmica média, e  $l$  seu livre caminho médio.

Baseado na expressão 1.1 obteve-se dois resultados finais diferentes para a resistividade ( $\rho = 1/\sigma$ ): Kelvin em 1902 [1] previu que se  $n$  depender da temperatura, para baixas temperaturas os elétrons irão se condensar e o metal se tornará um isolante em  $T = 0$  K ( $\sigma = 0$ ). Mas se  $n$  for independente da temperatura, a condensação não ocorrerá,  $n$  será constante e  $\rho$  irá se anular para baixas temperaturas onde:

$$v(T) \propto T^{1/2}. \quad (1.2)$$

Motivado por essa dúvida, Heike Kamerlingh Onnes e colaboradores [4] começaram a estudar o comportamento da resistividade de metais puros como o ouro e a platina, em função da temperatura. Para isso, Onnes conseguiu, em 1908, pela primeira vez liquefazer o hélio [5], e assim, alcançar temperaturas de poucos Kelvins. Os resultados experimentais mostraram que quando  $T \rightarrow 0$  K, a resistividade não diverge nem se anula, mas aproxima-se de um valor residual que depende fortemente da existência de impurezas na amostra, como já apontado por Matthiessen (1864).

Como as impurezas pareciam evitar que a resistividade anulasse em  $T = 0$  K (sabido na época acontecer em Au e Pt puros), os experimentos foram estendidos ao mercúrio sólido, no qual já era sintetizado com poucos traços de impureza. Durante a investigação, H. K. Onnes e seu assistente G. Holst descobriram em 1911 que a resistividade do mercúrio desaparecia rapidamente em  $T = 4,2$  K [6]. Nascia a supercondutividade.

Depois da descoberta inicial da supercondutividade, Onnes observou em 1913 que a resistência em um fio de mercúrio supercondutor reaparecia se uma corrente maior que um certo valor, chamado depois de corrente crítica, fosse aplicada ao material [7]. No mesmo ano, a supercondutividade foi achada ocorrer também no estanho e no chumbo abrindo a

possibilidade prática de se produzir campos magnéticos acima de  $10^5$  G [8]. Um ano mais tarde, Onnes descobriu que o estado supercondutor em que os materiais se encontram quando aplicados a uma temperatura abaixo da temperatura crítica  $T_c$  era destruído quando os materiais eram submetidos a campos magnéticos acima de um certo limite, chamado de campo crítico  $H_c$  [9]. Observou-se que o valor do campo crítico para cada material crescia quando a temperatura aplicada decrescia, e que finalmente a curva, campo crítico versus temperatura, termina com uma inclinação finita em  $T_c$  com inclinação zero em  $T = 0$  K. Em 1914 Onnes observou em uma bobina de chumbo que não havia decréscimo da corrente induzida no supercondutor para uma duração de um experimento de uma hora. Em 1916, Silsbee [4] apontou pela primeira vez para a possibilidade de o valor da corrente crítica e do campo crítico estarem intimamente relacionados, isto é, o campo crítico ser de fato o valor do campo responsável pela criação de uma corrente crítica. Na corrida por materiais supercondutores, verificou-se que o elemento puro de mais alta temperatura crítica era o nióbio, com  $T_c = 9,2$  K.

Por muitos anos acreditou-se que os supercondutores diferiam dos metais normais apenas por ter resistividade elétrica zero. Essa hipótese foi completamente descartada em 1933 por W. Meissner e R. Ochsenfeld [10] quando estes observaram que um cilindro sólido de chumbo ou estanho, situado em um campo magnético uniforme aplicado, expelia o fluxo magnético quando o cilindro era resfriado abaixo de uma temperatura crítica  $T_c$ . Isto é conhecido agora como efeito Meissner. Depois se descobriu que este fenômeno de expulsão é um pouco mais complicado, e que ele depende da forma e da pureza da amostra [11]. Notou-se também que este fluxo magnético expelido era independente da seqüência magnética de como se media a magnetização, i.e. se o campo magnético era aplicado no estado supercondutor (“Zero-Field-Cooled”) ou no estado normal (“Field-Cooled”).

Porém o efeito Meissner foi apenas observado experimentalmente nos anos de 1934 e 1935 através das pesquisas de K. Mendelssohn, J. D. Babbitt e outros [12]. Em todos estes experimentos, a expulsão do fluxo foi achada ser incompleta, isto é, mesmo em cristais de metais puros uma pequena amostra de fluxo permanece na amostra, e esse montante de fluxo cresce à medida que aumenta o nível de impureza e defeitos na rede. As extensões desses experimentos levaram à descoberta dos supercondutores tipo II.

Um pouco antes, em 1933, C. J. Gorter [13] já havia sugerido que  $B = 0$  era uma característica geral do estado supercondutor, sendo que qualquer fluxo remanescente na amostra era assumido ser confinado em uma região não supercondutora. Tal idéia não era aceita por Meissner. Nesse meio termo, contudo, abriu-se o caminho para a descrição termodinâmica correta do supercondutor puro, através das pesquisas de Ehrenfest e Rutgers [14] depois ampliadas por Gorter e Casimir [15]. Em 1937, os irmãos H. e F. London formularam uma teoria fenomenológica para as propriedades eletromagnéticas dos supercondutores [16]. Eles previram a queda exponencial, ao invés do desaparecimento abrupto, do campo magnético com um comprimento característico  $\lambda$  quando ele penetra no material. Esta hipótese foi pela primeira vez confirmada por Shoenberg em 1940 [17].

Um pouco antes, em 1938, H. Welker mostrou que se assumirmos um gap da ordem de  $kT_c$  no espectro de excitação eletrônica de um supercondutor (existência sugerida anteriormente por F. London), podemos explicar o diamagnetismo perfeito, o comportamento do calor específico, a dependência da temperatura do campo crítico  $H_c(T)$ , e um pouco da condutividade infinita. A primeira indicação experimental do gap no espectro eletrônico foi derivada por Baunt e Mendelssohn, em 1946, em uma medida de efeito Thomson.

Em 1950, L. D. Landau e V. L. Ginzburg [18] deram um importante passo na descrição fenomenológica da maioria das propriedades macroscópicas dos supercondutores com a introdução de um parâmetro de ordem que distingue a fase supercondutora da fase normal. Esse parâmetro de ordem foi assumido ser complexo (Gorter e Casimir assumiram em 1934 que o parâmetro de ordem era real) e representar uma função de onda macroscópica cujo módulo ao quadrado dá a densidade de portadores supercondutores.

Em 1953, A. B. Pippard [19] demonstrou que o comprimento de penetração  $\lambda_0$  em temperatura nula não é uma característica constante do metal, como previa London, mas sim depende da presença de impurezas. Ele concluiu que a relação local entre supercorrentes e potencial vetor, existente nas equações de London, deveria ser trocada por uma relação não local, e introduziu um novo comprimento característico  $\xi_0$  interpretado como o comprimento de coerência da função de onda supercondutora. Assim,  $\xi_0$  representa uma dimensão característica em que a função de onda possui propriedades similares.

Em 1956, L. N. Cooper [20] descobriu que um par de elétrons ligados por uma energia atrativa é mais estável no regime supercondutor do que no estado fundamental normal. A força atrativa faz com que os elétrons sejam espalhados para um estado final acima do nível de Fermi, pois até o nível de Fermi os níveis estão todos proibidos. Esses elétrons ligados ocupariam estados de momentum e spin de módulos iguais e direções opostas e seriam responsáveis pela supercorrente. A energia de ligação  $\Delta$  de um par foi achada depender exponencialmente do parâmetro  $V_0 D(E_F)$ , onde  $D(E_F)$  é a densidade dos estados na superfície de Fermi, e  $V_0$  é o potencial de interação válido para níveis próximos ao nível de Fermi. Como o tamanho do par de Cooper é grande em comparação a separação eletrônica média, o estado eletrônico não consegue ser descrito como um gás de pares de Cooper, mas sim envolve relações complicadas de muitos corpos. Para superar essas dificuldades Cooper, colaborado por J. Bardeen e J. R. Schrieffer formularam o que agora conhecemos como teoria BCS [21]. A teoria BCS não só conseguiu prever todas as principais propriedades microscópicas dos supercondutores, como também demonstrou que as equações de Ginzburg-Landau e de London eram derivadas naturalmente dela. No mesmo ano do anúncio da teoria BCS, Abrikosov [22] demonstrou, baseado nas equações de Ginzburg e Landau, a existência de uma nova fase supercondutora em que o campo magnético penetra na amostra na forma de linhas quantizadas de fluxo, isto é, na forma de vórtices. A partir disso, os supercondutores foram divididos em supercondutores do tipo I e do tipo II.

Em 1962, B. D. Josephson [23] chegou a conclusão que uma supercorrente consistente de pares correlacionados de elétrons pode fluir cruzando um pequeno gap isolante entre dois corpos supercondutores. Esse fenômeno foi conhecido como efeito Josephson. Paralelo à descoberta do efeito Josephson, ocorreu à intensificação dos experimentos envolvendo altos valores de campos e de correntes com uma maior aplicação dos supercondutores em dispositivos eletrônicos, bem como também ocorreu uma maior busca por novos materiais supercondutores.

## 2.2 – História dos materiais supercondutores

Desde a descoberta da supercondutividade no mercúrio por Karmeligh Onnes, houve uma corrida desenfreada em busca de novos materiais. Observou-se

supercondutividade em vários outros elementos, de transição ou de não transição, ligas e componentes intermetálicos.

Elementos como o Ti ( $T_c = 0,39$  K), Rh ( $T_c = 0,0003$  K), W ( $T_c = 0,012$  K), Cd ( $T_c = 0,56$  K) entre outros, apresentaram estado supercondutor abaixo de suas respectivas temperaturas críticas e campo crítico. Porém elementos como o Si, P, S, As, Se só apresentaram estado supercondutor na forma de filmes finos, ou sobre alta pressão em uma forma cristalina normalmente não estável. O elemento de mais alta temperatura crítica foi descoberto ser o nióbio, com  $T_c = 9,5$  K [24].

O estudo da supercondutividade em elementos puros não levou a descoberta de materiais com  $T_c$  maior que 10 K. Porém a incessante pesquisa em ligas e componentes intermetálicos fizeram com que  $T_c$  subisse para em torno de 13 K em NbO e 15,63 K em NbN (componentes tipo B1), este descoberto por E. Justi em 1941. Mais tarde, B. T. Matthias com grande intuição e conhecimento dos materiais achou um largo número de novos componentes intermetálicos supercondutores, e propôs regras empíricas para a sua ocorrência. A descoberta de Nb<sub>3</sub>Sn (componentes tipo A15) em 1956 com  $T_c = 18,1$  K e valores altos de campo crítico e corrente foi o ponto inicial para o desenvolvimento de magnetos supercondutores. Contudo, o progresso em direção a temperaturas de transição maiores era lento. O máximo alcançado nessa classe de materiais foi com o Nb<sub>3</sub>Ge em 1973 com  $T_c = 23,3$  K. Os pesquisadores da Westinghouse, responsáveis pela descoberta do Nb<sub>3</sub>Ge, foram além e especularam que não havia materiais supercondutores com  $T_c$  acima de 30 K.

Em 1986, contudo, J.G. Bednorz e K. A. Muller [25] descobriram uma nova classe de supercondutores formados por um sistema metálico do tipo LBCO deficiente de oxigênio, com composição Ba<sub>x</sub>La<sub>5-x</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>5(3-y)</sub>. As novas amostras consistiam de três fases, sendo uma cerâmica do tipo perovskita, e de caráter bidimensional, isto é, formadas por uma sucessão de camadas de óxido de cobre. A temperatura crítica girava em torno de 30 K, embora supercondutividade verdadeira com resistência zero só foi encontrada em torno de 15 K. O trabalho de Bednorz e Muller foi crucial, pois a partir dele iniciou-se a pesquisa da supercondutividade em perovskitas e foram encontradas amostras com  $T_c$  em torno de 30 a 40 K. Surgia assim o que conhecemos hoje como supercondutores de alta temperatura\*. Em 1987, um ano mais tarde, três grupos simultaneamente anunciaram a descoberta da supercondutividade no sistema YBCO, com composição YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [26] e  $T_c$  girando em torno de 90 K. A supercondutividade em amostras com  $T_c$  maior que 78 K fez possível o emprego de nitrogênio, ao invés do hélio, como líquido criogênico responsável pelo resfriamento, e barateou enormemente as pesquisas. Nos anos seguintes descobriu-se supercondutividade em temperaturas críticas ainda mais altas, como no sistema Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10-y</sub> [27] ( $T_c = 110$  K), Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10-y</sub> [28] ( $T_c = 125$  K) e HgBaCaCuO [29] ( $T_c = 130$  K). Compostos baseados em Hg e submetidos a altas pressões possuem, até hoje, a mais alta temperatura crítica ( $T_c = 164$  K).

Em 1994, descobriu-se o único supercondutor com estrutura do tipo perovskita que não apresenta camadas de condução CuO<sub>2</sub>, nem cadeias CuO [31]. Tal estrutura, o componente rutenato Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, apresenta fase supercondutora a temperaturas muito baixas, em torno de 1,5 K. A ampliação do estudo nesses materiais levou à descoberta do sistema

---

\* Em 1975, Sleight e colaboradores encontraram supercondutividade em BaBiO<sub>3</sub> [30]. Esta descoberta é apontada por Matthias e Hanam como o verdadeiro nascimento dos supercondutores de alta temperatura.

$\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ . Este material apresenta fase supercondutora com  $T_c = 15\text{-}40$  K (dependendo das condições de preparação), e curiosamente uma ordem ferromagnética que coexiste com a ordem supercondutora [32].

Recentemente, em 2001, J. H. Schön, Ch. Kloc e B. Batlogg [33] descobriram que o  $\text{C}_{60}$  pode se comportar como supercondutor com temperatura crítica  $T_c$  em torno de 117 K. Diferentes dos cupratos que são altamente anisotrópicos, granulares e de baixa aplicabilidade, o  $\text{C}_{60}$  parece ser mais simples, desde que eles parecem atuar como supercondutores convencionais, mais baratos e de maior aplicação tecnológica. Neste composto,  $T_c$  é aumentado quando a rede do  $\text{C}_{60}$  é expandida. A expansão da rede ocorre por intercalação do  $\text{CHX}_3$ , sendo X um halogênio, com os cristais de  $\text{C}_{60}$ . Essa expansão gera alta densidade de elétrons ou de buracos. Desde que a interação buraco-fônon parece ser mais forte que a interação elétron-fônon e a densidade de estados na banda de valência é maior que na banda de condução,  $T_c$  é maior quando os portadores de carga são buracos. Esta descoberta mostrou que há a possibilidade de alcançar altas temperaturas de transição sem utilizar os cupratos supercondutores. Neste mesmo ano, a supercondutividade foi encontrada em outro composto, o  $\text{MgB}_2$ , com  $T_c$  em torno de 39 K [34]. A vantagem deste material para aplicações eletrônicas inclui a alta densidade de portadores de carga, a isotropia do material, e a forte ligação entre os grãos. Suas estruturas de alta qualidade podem ser a base para a construção de um novo SQUID (dispositivo supercondutor de interferência quântica) todo baseado em  $\text{MgB}_2$ .

Os supercondutores de alta temperatura mostraram que tanto a teoria BCS quanto à teoria de Ginzburg e Landau não descrevem totalmente as propriedades básicas da supercondutividade. A teoria BCS, por exemplo, falha na descrição do gap de energia desses materiais e na previsão da simetria da função de onda dos pares de Cooper. Assim, não há até agora um consenso sobre os mecanismos microscópicos para os supercondutores baseados em camadas de óxido de cobre. A grande dúvida é se a origem da supercondutividade aparece ou não mediante fônons. Esta dúvida irá ser respondida quando clarearmos os mecanismos da supercondutividade de diversos pontos de vista, em especial obtendo novos materiais supercondutores e comparando suas características.

Seguindo esta linha de raciocínio, esta tese tem por finalidade estudar o efeito da dopagem de sulfetos de metais 3d em sistemas do tipo BSCCO, isto é,  $\text{BiSrCaCuO}$ . Mostramos como eles são preparados, e estudamos suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas. Acreditamos que o estudo desses efeitos pode elucidar melhor de que forma a supercondutividade manifesta-se nesses materiais, e nos materiais de alta temperatura crítica em geral.

## CAPÍTULO 2

### *Propriedades fundamentais do estado supercondutor*

#### **2.1 - Introdução.**

Desde a sua descoberta, em 1911, até os dias atuais, o estado supercondutor é estudado em suas inúmeras possibilidades de ocorrência. Ao longo desse tempo, várias de suas propriedades foram reveladas. Porém, apesar do vasto número de propriedades, as principais características foram descobertas antes da metade do século XX.

Assim, dentre as muitas propriedades apresentadas pelos materiais no estado supercondutor, podemos destacar três características básicas: a resistividade elétrica zero (encontrada por Kammerlingh Onnes em 1911), o diamagnetismo quase perfeito ou o efeito Meissner (descoberto por Ocshenfeld e pelo próprio Meissner em 1933) e a existência de um campo magnético limite chamado campo crítico (encontrado também por Onnes em 1914).

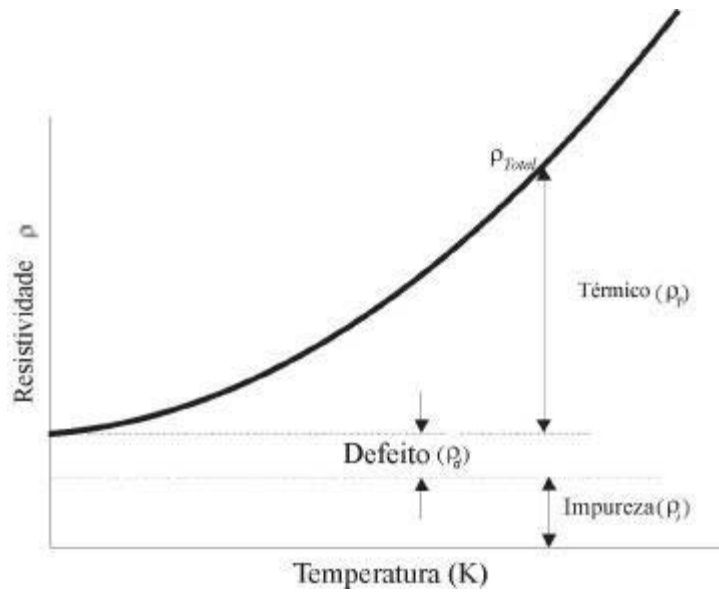
Este capítulo tem como objetivo elucidar, além dessas três propriedades fundamentais, outros fenômenos e várias outras teorias necessárias para uma melhor compreensão da supercondutividade.

#### **2.2 - Resistividade elétrica zero.**

A resistividade elétrica de um metal diminui à medida que o material é resfriado. Quando reduzimos a temperatura, as vibrações térmicas dos íons da rede (fônons) diminuem e os elétrons de condução, próximos do nível de Fermi, sofrem menor número de espalhamentos. Assim, para um metal perfeitamente puro, a única contribuição à resistividade é devido às vibrações térmicas, e espera-se que a resistividade gradativamente caia a zero quando a temperatura aproxima-se do zero absoluto. Porém, quando no metal existem impurezas, defeitos pontuais (vacâncias, por exemplo), defeitos lineares (deslocamentos de todos os tipos e configurações), ou defeitos superficiais (contorno dos grãos, falhas de empilhamento de camadas) a resistividade não mais cai a zero, mas sim a um valor residual  $\rho_0$  [35]. De acordo com a regra de Matthiessen, a resistividade pode ser dada por:

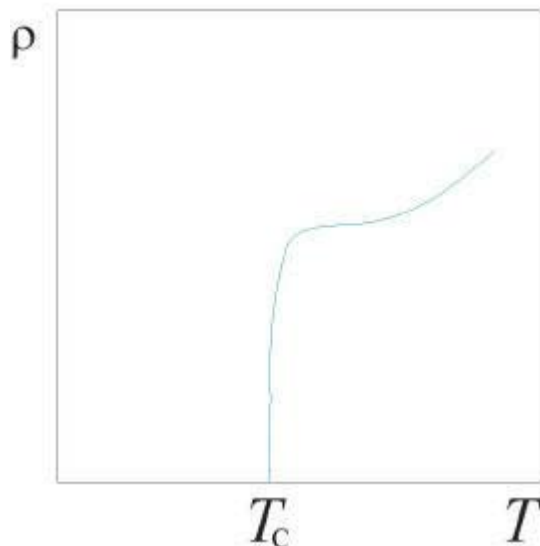
$$\rho = \rho_0 + \rho_T \quad (2.1)$$

onde,  $\rho_0 = \rho_i$  (resistividade elétrica devido às impurezas) +  $\rho_d$  (resistividade elétrica devido aos defeitos), e  $\rho_T$  (resistividade elétrica devido às vibrações térmicas). A figura 2.1 exprime bem a regra de Matthiessen.



**Fig. 2.1.** Resistividade elétrica de um metal em função da temperatura.

Contudo, em 1911, Onnes descobriu que alguns materiais quando submetidos a temperaturas baixas, mais baixa que uma temperatura crítica  $T_c$ , tinha sua resposta elétrica abruptamente alterada. Quando  $T$  aproxima-se de  $T_c$ , a resistividade desses materiais cai rapidamente a zero, ou melhor, o valor de sua resistividade torna-se tão pequeno que é praticamente desprezível ( $\sim 10^{-20} \Omega\text{-cm}$ ).

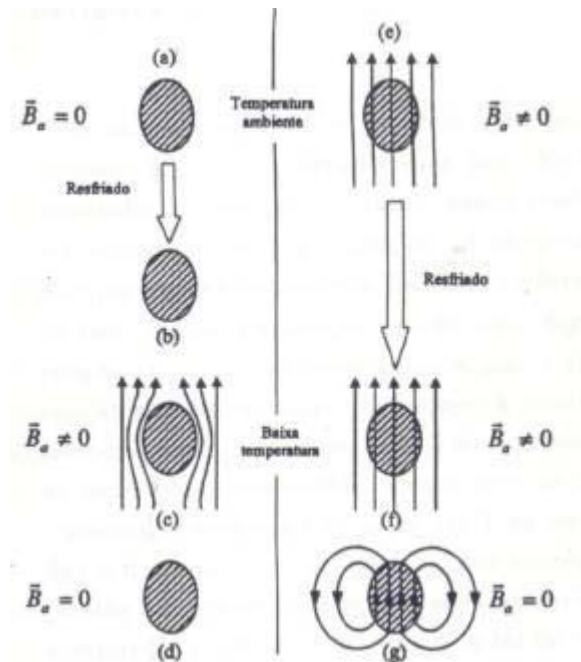


**Fig. 2.2.** Resistividade elétrica de um supercondutor em função da temperatura.

Experimentos com supercorrentes em supercondutores elementares de baixa temperatura mostraram que não há decaimento detectável, depois de um ano, do fluxo magnético oriundo das correntes, e que a resistividade do material tem limite máximo dado ao redor de  $10^{-23}$   $\Omega$ -cm (o cobre a 77 K tem resistividade dada por  $2 \times 10^{-7}$   $\Omega$ -cm). De fato, espera-se que absolutamente nenhuma mudança no campo ou na corrente aconteça em um tempo menor que  $10^{10}$  anos, maior que a idade da existência da terra!

### 2.3 - Efeito Meissner

Quando um material é submetido a um campo magnético, este penetra no mesmo, ainda que o valor em seu interior seja, de um modo geral, diferente do valor do campo magnético aplicado. Seja, por exemplo, um condutor ideal a baixas temperaturas que não apresenta resistividade na ausência de um campo magnético aplicado, e considere a seqüência de eventos mostrada na figura 2.3 [36].



**Fig. 2.3.** Comportamento magnético de um condutor perfeito. Note que o estado final da amostra depende da seqüência de eventos aplicada.

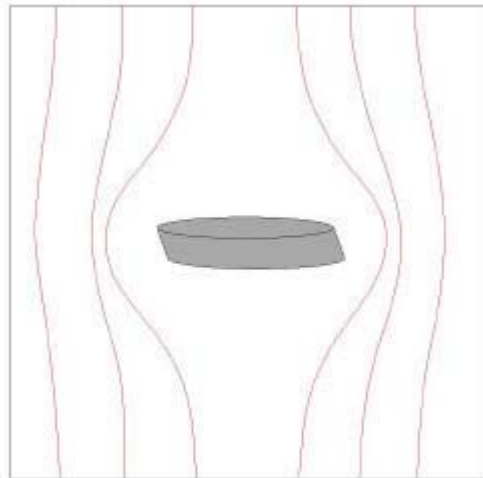
À esquerda da figura 2.3, um condutor perfeito, na temperatura ambiente e em campo nulo, é resfriado, submetido a um campo magnético externo, e depois tem o campo magnético externo retirado. À direita, a mesma amostra, submetida inicialmente a um campo magnético externo e a temperatura ambiente, é resfriada a uma temperatura até que



sua resistividade elétrica decresça a zero, e tem por final o campo magnético externo reduzido a zero.

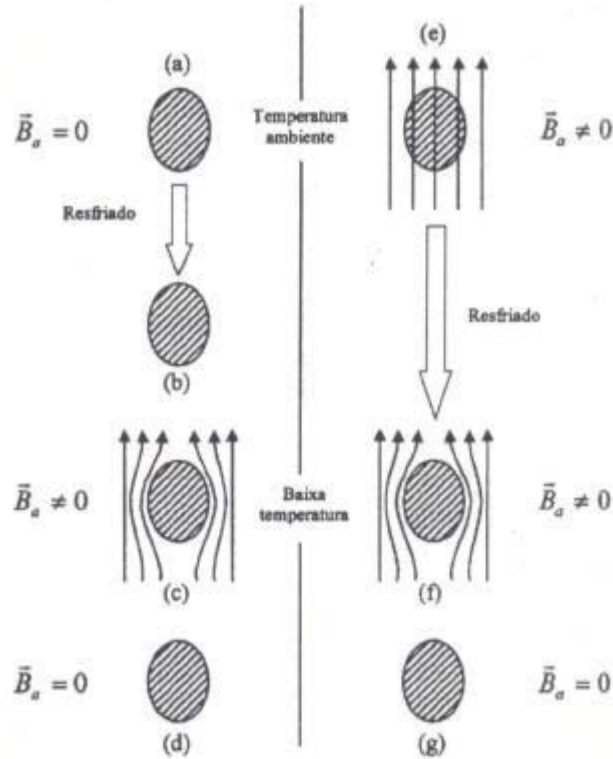
Nota-se claramente das duas seqüências que o estado de magnetização de um condutor perfeito não está unicamente determinado pelas condições externas, mas depende da seqüência com que estas condições são impostas.

Até vinte e dois anos depois da descoberta da supercondutividade, acreditava-se que o supercondutor se comportava da mesma forma como foi apresentada na figura 2.3. Porém, em 1933, os físicos alemães Meissner e Ochsenfeld resfriaram amostras de estanho e chumbo na presença de um campo magnético aplicado e descobriram que o fluxo magnético total dentro das amostras cancelava-se. As amostras, conseqüentemente, além da resistividade nula, apresentavam espontaneamente diamagnetismo perfeito. Este efeito, no qual um supercondutor na presença de um campo magnético externo expulsa as linhas de fluxo do seu interior, é chamado de efeito Meissner. Esta descoberta foi essencial para demonstrar de vez que o supercondutor não é simplesmente um condutor com resistividade elétrica zero, como mostra a figura 2.4.



**Fig. 2.4.** Expulsão das linhas de fluxo magnético demonstrando o efeito Meissner (diamagnetismo perfeito).

Da mesma forma, aplicando-se a um supercondutor as mesmas condições externas impostas a um condutor perfeito, como na figura 2.3, pode-se notar que o estado final das amostras não depende da seqüência de eventos utilizada, e conseqüentemente, o estado supercondutor é um estado termodinâmico reversível.



**Fig. 2.5.** Comportamento magnético de um supercondutor. Repare que o estado final das amostras independe da seqüência de eventos utilizada.

Assim, em um condutor perfeito temos que o campo elétrico interno  $E = 0$ , e como pela lei de Faraday-Lenz temos que

$$\nabla \times E = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.2)$$

então,  $B = \text{constante}$ . Em um supercondutor, porém, ao invés do campo ser constante temos que dentro da amostra  $B = 0$ .

Como  $B = 0$  dentro da amostra e o campo magnético aplicado é não nulo  $H_{ap} \neq 0$  (abaixo do campo crítico) temos que:

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t}. \quad (2.3)$$

Se o campo elétrico aplicado é nulo,  $D = 0$  e, portanto,

$$J = \nabla \times H. \quad (2.4)$$

Mas,

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.5)$$

logo,

$$\mathbf{H} = -\mathbf{M}. \quad (2.6)$$

e finalmente temos que:

$$\mathbf{J} = -\nabla \times \mathbf{M}. \quad (2.7)$$

Assim, se o campo elétrico aplicado é zero e aplica-se a lei de Ohm,

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} \quad (2.8)$$

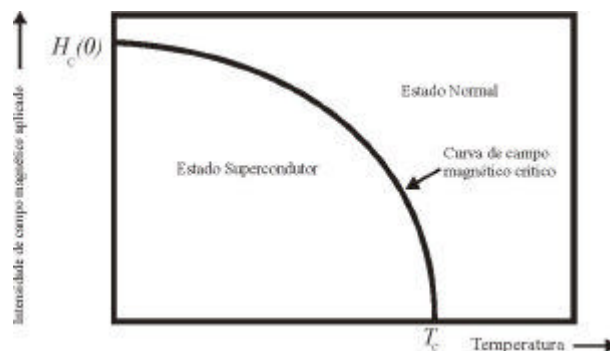
obtém-se que a resistividade deve ser nula. Logo, a resistividade nula dos materiais no estado supercondutor é uma consequência do efeito Meissner, sendo a afirmação recíproca, isto é, que o efeito Meissner resulta da resistividade nula, não verdadeira.

## 2.4 – Campo crítico e a termodinâmica do estado supercondutor.

Em 1914, Onnes descobriu que a supercondutividade era destruída quando o material era submetido a um campo magnético mais alto que um campo crítico  $H_c$  característico de cada material. Empiricamente, observou-se que este campo dependia da temperatura pela seguinte lei parabólica:

$$H_c(T) \approx H_c(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.9)$$

ilustrada pela figura 2.6.



**Fig. 2.6.** Campo crítico em função da temperatura.

Assim, a figura 2.6 revela que ao invés de pensar se um material específico é supercondutor ou normal, pode-se pensar sim numa transição de um estado supercondutor para o estado normal, e vice-versa. Conseqüentemente, pode-se ver a transição, da mesma

forma observada na figura 2.5, como sendo uma transição termodinamicamente reversível, e os estados normal e supercondutor como sendo macroestados termodinâmicos.

A passagem do estado supercondutor para o estado normal está associada à energia que deve ser doada para que as correntes de blindagem e os pares de Cooper sejam destruídos. Ao longo da curva da figura 2.6 temos que a energia livre de Gibbs para o estado normal  $G_n(T, H_c)$  é igual à energia livre de Gibbs no estado supercondutor  $G_s(T, H_c)$ . Considerando uma variação diferencial da posição e sabendo o valor da função da energia livre de Gibbs, encontra-se que:

$$S_n - S_s = -\mu_0 H_c \left( \frac{dH_c}{dT} \right). \quad (2.10)$$

Como a dependência do campo crítico com a temperatura é dada pela expressão 2.9, tem-se que na ausência de campo magnético aplicado,

$$S_n - S_s = 2\mu_0 H_c^2(0) \left[ \left( \frac{T}{T_c} \right) - \left( \frac{T^3}{T_c^4} \right) \right] \quad (2.11)$$

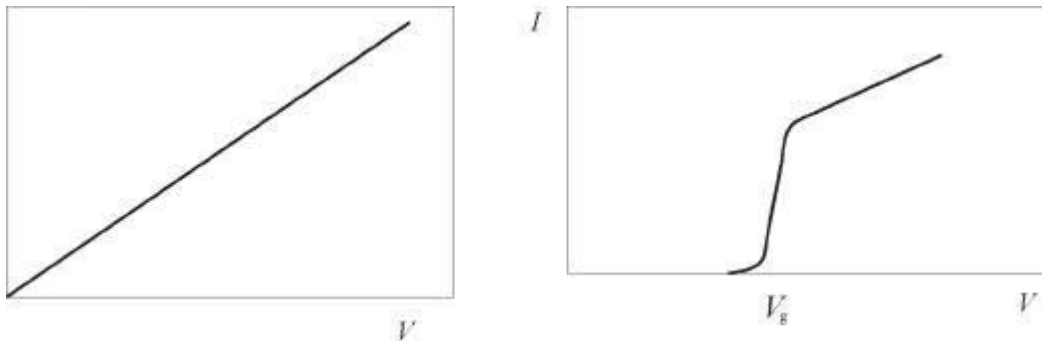
o que confirma que a entropia do estado normal é maior que a entropia do estado supercondutor. Nota-se também na equação 2.11 que em  $T = T_c$  a transição é contínua. Isto significa que na ausência de campo externo a transição de fase é de segunda ordem e, conseqüentemente, a descontinuidade ocorre para a transição no calor específico. Quando um campo magnético é aplicado, surge um termo na energia livre de Gibbs proporcional a  $H_{ap}^2$ , independente de  $T$ , e que não provoca mudanças drásticas na diferença de entropia. Porém, neste caso tem-se que:

$$T_c = T_c(H_{ap}) = T_c(0)[1 - H_{ap}/H_c(0)]^{1/2} \quad (2.12)$$

o que resulta numa descontinuidade na entropia, já que a transição ocorre quando o campo aplicado for igual ao campo crítico. Assim, na presença de um campo externo a transição de fase é de primeira ordem.

## 2.5 – Efeito Josephson

O fenômeno do tunelamento de elétrons é conhecido pela física desde o nascimento da mecânica quântica. Uma das formas de verificar experimentalmente o fenômeno é fabricar uma junção de dois metais separados por uma camada isolante e aplicar uma tensão. O que se observa é que esta tensão é linearmente proporcional a corrente que flui no contato. Se um supercondutor é posto no lugar de um metal, experiência esta proposta pela primeira vez por Giaever em 1960, aplicando uma tensão  $V$  e submetendo o material a uma temperatura  $T_0$ , correntes começarão a fluir pela junção a partir do momento que  $V = V_g = \epsilon_g/2e = \Delta/e$  (2.13), onde  $\epsilon_g$  é a energia necessária para quebrar os pares de elétrons [37].



**Fig. 2.7.** Corrente  $I$  em função de uma tensão aplicada  $V$  para uma junção de dois metais (lado esquerdo da figura), e para uma junção de um metal e um supercondutor (lado direito da figura).

Em 1962, Brian Josephson previu que uma supercorrente constituída de pares de elétrons correlacionados fluía, cruzando um pequeno gap isolante, entre dois corpos supercondutores sem a aplicação de uma tensão. Este fenômeno é conhecido atualmente, em homenagem ao seu descobridor, como efeito Josephson.

A natureza do efeito Josephson pode ser entendida em geral por considerar o que acontece quando uma corrente percorre um supercondutor. Se uma corrente direta é feita fluir em uma barra consistindo de uma substância supercondutora, o voltímetro conectado as pontas da barra indicará que a queda de tensão cruzando a barra é zero. Se a barra é agora dividida em dois pedaços, e estes separados por uma distância, por exemplo, de um centímetro nenhuma corrente fluirá pelo circuito, e o voltímetro indicará a voltagem da fonte da corrente. Porém, se a distância entre os dois pedaços é reduzida para aproximadamente  $10 \text{ \AA}$ , o voltímetro irá indicar nenhuma voltagem, mas uma corrente direta é observada fluir no circuito mesmo que estejam os dois pedaços fisicamente separados. Este fenômeno é conhecido como efeito Josephson *dc*.

Outra forma de ocorrer o efeito Josephson é aplicando uma tensão *ac* entre os contatos. Neste caso, uma radiação eletromagnética de alta frequência emana do gap, indicando que no mesmo há uma corrente alternada de alta frequência. Cada supercondutor separado é caracterizado por uma função de onda  $\psi_f = |\psi_f| \exp(i\theta_f)$  (2.14). Quando uma corrente  $I_g$  é aplicada, outra corrente  $I = I_0 \sin\phi$  (2.15) flui através da junção.  $\phi$  é a diferença de fase entre os dois pedaços,  $\phi = \theta_1 - \theta_2$  (2.16), e  $I_0$  é conhecido como corrente crítica de Josephson e é dada por

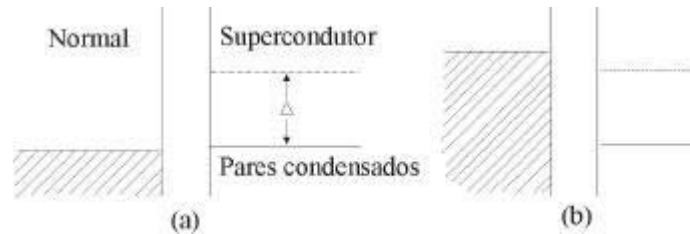
$$I_0 = \frac{\pi\Delta(T)}{2eR} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{k_B T}\right) \quad (2.17)$$

onde,  $R$  é a resistência da junção. Este fenômeno é chamado de efeito Josephson *ac*. Da mesma forma que o efeito Josephson *dc*, o efeito Josephson *ac* é uma consequência direta da natureza única do estado supercondutor.

O efeito Josephson pode ser observado em diversas amostras supercondutoras e dispositivos eletrônicos na forma conhecida como “weak links”. Diversos tipos de junções

como as junções SIS (duas partes supercondutoras separadas por uma isolante), SNS (duas partes supercondutoras separadas por um metal normal) e as de contato de ponto (dois supercondutores em contato) são conhecidos como weak links.

Nos últimos anos tem sido observado efeito Josephson em amostras supercondutoras de alta  $T_c$ , em particular, nos cupratos. Nestes, o efeito é responsável pelo transporte de cargas entre os planos de óxido de cobre, bem como pelo transporte de cargas entre os grãos de um mesmo plano.



**Fig. 2.8.** Níveis de energia de um metal normal e um supercondutor quando separados por uma barreira onde (a) não existe diferença de potencial cruzando a barreira, e (b) quando existe uma voltagem cruzando a barreira. Quando  $eV > \Delta$  os elétrons tunelam do estado normal para os estados excitados do supercondutor.

## 2.6 – Fenomenologia do estado supercondutor.

### 2.6.1 – Eletrodinâmica do estado supercondutor: teoria de London.

Em 1937, os irmãos F. e H. London, no intuito de encontrar as propriedades eletromagnéticas dos supercondutores e em particular o efeito Meissner e as correntes de blindagem, propuseram que a lei de Ohm, a qual relaciona a densidade de corrente e o campo elétrico em metais normais, fosse adaptada para conectar as correntes supercondutoras e os campos em um supercondutor. O que os irmãos London fizeram foi desenvolver a idéia de que em um material alguns elétrons comportam-se de maneira normal (elétrons normais), enquanto outros exibem comportamento anômalo (elétrons supercondutores, ou superelétrons).

Assim, se com elétrons normais temos que a densidade de corrente pode ser dada por  $\mathbf{j} = nev_d$  (2.18), para superelétrons temos que:

$$\mathbf{j}_s = n_s e^* \mathbf{v}_s \quad (2.19)$$

onde  $n_s$  e  $v_s$  é a densidade e a velocidade dos superelétrons. Na equação 2.19,  $e^* = 2e$  é a carga elétrica da superpartícula e faz clara referência a carga de um par de Cooper. Por serem superelétrons, eles não são espalhados por impurezas e nem por fônons. Conseqüentemente, os superelétrons são acelerados livremente por um campo elétrico, e a sua equação de movimento pode ser dada pela segunda lei de Newton por:

$$m^* \left( \frac{d\mathbf{v}_s}{dt} \right) = e^* \mathbf{E}. \quad (2.20)$$

Na equação 2.20,  $m^*$  é a massa do par de Cooper, e é naturalmente o dobro da massa do elétron.

Derivando a equação 2.20 e comparando com a equação de movimento dos superelétrons encontra-se a primeira equação de London dada por:

$$\frac{d\mathbf{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \mathbf{E}. \quad (2.21)$$

Esta equação destaca a condutividade perfeita de um supercondutor, pois os superelétrons são acelerados pelo menor valor de campo elétrico.

Tomando o rotacional nos dois lados da equação 2.21, usando a lei de Faraday-Lenz, a lei de Ampère para campos elétricos independentes do tempo,

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} \quad (2.22)$$

impondo que não há monopólos magnéticos,

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.23)$$

e, lembrando que para meios isotrópicos, lineares, e uniforme temos que:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.24)$$

encontra-se a segunda lei de London, dada por:

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B} = 0 \quad (2.25)$$

onde

$$\lambda_L = \left( \frac{m^*}{n_s \mu_0 e^{*2}} \right)^{1/2} \quad (2.26)$$

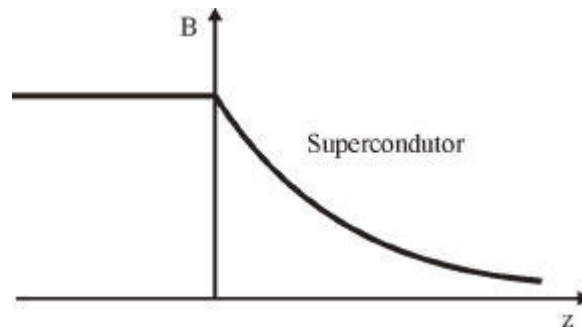
é o comprimento de penetração de London. Este comprimento mede a extensão da penetração do campo magnético dentro do supercondutor, e é dependente da temperatura sob a forma:

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-1/2}. \quad (2.27)$$

Isto faz com que  $n_s$  seja também dependente da temperatura, de modo que

$$n_s = n_{s_0} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]. \quad (2.28)$$

Para várias formas geométricas, a solução da equação 2.25 tem dependência exponencial negativa com coeficiente  $\lambda_L$ . Assim, como  $\lambda_L$  é da ordem de 500 Å (para supercondutores do tipo I), a equação 2.25 descreve para espécimes macroscópicas o efeito Meissner, isto é, descreve a expulsão total do campo magnético.



**Fig. 2.9.** Comportamento espacial do campo magnético  $B$  em um supercondutor.



## 2.6.2 – Comprimentos característicos, quantização de fluxóides: teoria de Ginzburg-Landau

A teoria macroscópica da supercondutividade em campo magnético constante (teoria de London) relaciona a densidade de correntes supercondutoras e o campo magnético  $\mathbf{B}$  tal que

$$\nabla \times (\Lambda \mathbf{J}_s) = -\mathbf{B} \quad (2.29)$$

e

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} \quad (2.30)$$

onde

$$\Lambda = \left( \frac{m}{n_{s_0} e^2} \right) = \mu_0 \lambda_L^2 = \mu_0 \lambda_0^2 \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-1}. \quad (2.31)$$

Pela equação da continuidade

$$\nabla \cdot \mathbf{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.32)$$

e se a densidade de portadores de carga for constante, temos que a segunda equação de London pode ser utilizada para obter que

$$\nabla^2 \mathbf{J}_s - \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{J}_s = 0. \quad (2.33)$$

Assim, em geral, tem-se que para o caso de um plano de contorno entre o vácuo e o supercondutor, posto na direção  $z$  e com um campo aplicado paralelo à interface,

$$\mathbf{B} = B_0 e^{-z/\lambda_L} \hat{e}_x \quad (2.34)$$

e

$$\mathbf{J}_S = J_{S_0} e^{-z/\lambda_L} \hat{e}_y \quad (2.35)$$

A expressão 2.34 mostra que o campo magnético penetra no metal apenas dentro de um comprimento  $\lambda_L$ . Este amortecimento do campo é satisfeito qualitativamente para campos fracos, isto é, para  $H \ll H_c$ .

Contudo, para campos fortes  $H \approx H_c$  a teoria de London é certamente incorreta. Além disso, a teoria de London é incompleta, pois não consegue explicar por que a supercondutividade em certas amostras é destruída por um campo crítico ou uma corrente crítica.

Na ausência de campos magnéticos externos, sabe-se que a transição para o estado supercondutor em  $T_c$  é uma transição de segunda ordem. Com a aplicação do campo, a entropia em  $T_c$  do estado supercondutor torna-se menor que a entropia do estado normal, e como

$$S = \left( - \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \{N_j\}} \quad (2.36)$$

a transição é de primeira ordem.

Segunda a teoria de Ginzburg-Landau, as transições entre os estados normal e supercondutor envolvem um parâmetro de ordem  $n_s$  que é nulo para  $T > T_c$  e não-nulo para  $T < T_c$ . Generalizando para o caso em que o campo magnético está presente,  $n_s$  deve ser complexo e similar ao comportamento de uma função de onda. Assim, podemos escrever

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| \exp[i\Theta(\mathbf{r})] \quad (2.37)$$

onde,

$$\psi\psi^* = |\psi(\mathbf{r})|^2 = n_s = n_0 [1 - (T/T_c)^4] \quad (2.38)$$

fornece a concentração de elétrons supercondutores dependente da temperatura.  $\Theta(\mathbf{r})$  é a fase da função de onda dependente da posição e, como o estado supercondutor é um estado de longo alcance,  $\Theta(\mathbf{r})$  é uma quantidade útil. Apesar dos valores absolutos da fase não conseguirem ser medidos, fracas conexões entre supercondutores, como na junção Josephson, dão uma medida da diferença de fase entre as regiões supercondutoras.

No estado supercondutor a energia livre tem a forma

$$F_{S_H} = F_{S_0} + \left( \frac{1}{2\mu_0} \right) B^2 + \frac{1}{2m^*} \left| -i \frac{\hbar}{2\pi} \nabla \psi - e^* A \psi \right|^2 \quad (2.39)$$

onde [38],  $F_{S_0}$  é a energia livre de Helmholtz quando o campo é nulo. Na equação 2.39 o último termo revela uma contribuição para a energia livre associada com variações espaciais do parâmetro de ordem, e pode ser lido como  $\mathbf{P}^2/2m^*$ , onde  $\mathbf{P}$  é o momento canônico invariante de calibre. A densidade de fluxo magnético contribui com o segundo termo. Este corresponde à energia necessária para expulsar as linhas de fluxo do corpo do supercondutor e manter as correntes de blindagem.

Quando  $T \rightarrow T_c$ , e com o campo magnético e o gradiente de  $\psi$  nulos, o parâmetro de ordem vai suavemente a zero, então que a energia livre consegue ser expandida em uma série de potência em  $|\psi|^2$  e, em boa aproximação, apenas os dois primeiros termos são usados. Esta idéia, assumida por Ginzburg e Landau, pode ser quantificada sob a forma,

$$F_{S_0} = F_{n_0} + \alpha |\psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi|^4 \quad (2.40)$$

Desde que o último termo domina para  $|\psi|^2$  suficientemente alto, o coeficiente  $\beta(T)$  precisa ser positivo já que não há limite de crescimento de  $|\psi|^2$  quando T está decrescendo. Para achar um mínimo da diferença das energias livres,

$$\Delta F = F_{S_0} - F_{n_0} \quad (2.41)$$

com  $\beta(T) > 0$  e  $|\psi|^2 \neq 0$ ,  $\alpha(T)$  precisa ser negativo. Isto pode ser mais bem visto por achar o valor de equilíbrio  $|\psi|^2$  das condições de mínimo. Esta condição faz com que o parâmetro de ordem permaneça constante no interior da amostra supercondutora, isto é,  $\psi = \psi_\infty$ . Assim, temos que,

$$\left. \frac{\partial(\Delta F)}{\partial |\psi|^2} \right|_{\text{equilíbrio}} = \alpha + \beta |\psi_\infty|^2 \quad (2.42)$$

logo,

$$|\psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha(T)}{\beta(T)} > 0 \quad (2.43)$$

O melhor modo de ver que  $\beta(T) > 0$  é lembrando que a segunda derivada da diferença de energia livre com relação a  $|\psi|^2$  deve ser positiva para que a diferença tenha um mínimo.

Usando a equação 2.39 e a equação 2.40 temos que,

$$F_{S_H} = F_{n_0} + \alpha |\psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi|^4 + \left( \frac{1}{2\mu_0} \right) B^2 + \frac{1}{2m^*} \left| -i \frac{\hbar}{2\pi} \nabla \psi - e^* \mathbf{A} \psi \right|^2 \quad (2.44)$$

onde,  $m^*$  é a massa dos portadores, e precisa ser considerado como um tensor se o material for anisotrópico.

A presença de vínculos impostos por campos e correntes faz com que em uma situação de equilíbrio  $\psi(\mathbf{r})$  e  $A(\mathbf{r})$  comportem-se de modo a minimizar a energia livre. Assim, a variação da energia livre em relação a  $\psi(\mathbf{r})$  e  $A(\mathbf{r})$  é nula e expressa respectivamente por:

$$\frac{\partial F_{SH}}{\partial \psi^*} = \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left( -i \frac{h}{2\pi} \nabla - e^* A \right)^2 \psi = 0 \quad (2.45)$$

e

$$\frac{\partial F_{SH}}{\partial A} = i \frac{he^*}{4\pi m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{Ae^{*2}}{m^*} |\psi|^2 + \frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{B^2}{2\mu_0} \right) = 0. \quad (2.46)$$

A última expressão pode ser trabalhada usando o gauge de Coulomb,  $\nabla \cdot A = 0$ . Lembrando que  $H = \nabla \times A$  temos que

$$\frac{1}{2m^*} \left( -i \frac{h}{2\pi} \nabla - e^* A \right)^2 \psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (2.47)$$

e

$$\nabla^2 A = \frac{ihe^*}{4\pi m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{Ae^{*2}}{m^*} |\psi|^2. \quad (2.48)$$

As equações 2.47 e 2.48 são conhecidas, respectivamente, como a primeira e a segunda equação de Ginzburg-Landau. Assim, a teoria de Ginzburg e Landau resulta em duas equações diferenciais acopladas envolvendo o parâmetro de ordem e o potencial vetor. Estas equações quando resolvidas dão as propriedades do estado supercondutor. Um exemplo disso é a obtenção dos comprimentos característicos. Para isso suponha que o valor do campo magnético aplicado e das correntes seja nulo, bem como  $\psi = \psi^*$ . Assim,  $A = 0$  e a equação 2.47 fica

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^*} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \alpha \psi + \beta \psi^3 = 0 \quad (2.49)$$

Para um supercondutor homogêneo tem-se que  $\psi = \psi_\infty$  de forma que a equação 2.49 fica:

$$\xi^2 \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 = 0 \quad (2.50)$$

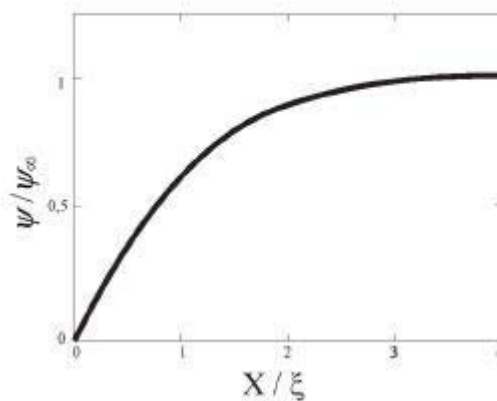
onde  $f = \psi / \psi^*$  e

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^* |\alpha|} \quad (2.51)$$

$\xi$  é um dos comprimentos característicos de um supercondutor e mede a extensão de coerência do parâmetro de ordem  $\psi$ , distância com que  $\psi$  consegue variar apreciavelmente, próximo à região de estado normal.

A equação 2.50 consegue ser resolvida, por exemplo, supondo uma interface no eixo  $x$  onde para  $x > 0$  ( $x < 0$ ) a região é supercondutora (normal). No final tem-se que,

$$\psi = \psi_\infty \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi}\right) \quad (2.52)$$



**Fig. 2.10.** Parâmetro de ordem  $\psi(r)$  em função de distância  $x$  dentro do supercondutor. O parâmetro de ordem é grande para  $x > \xi$  onde  $\xi$  é o comprimento de coerência.

O outro comprimento característico é o comprimento de penetração  $\lambda_L$ . Este é o mesmo que o encontrado na teoria de London, porém agora expresso em termos do parâmetro de ordem  $\psi$ . Para encontrá-lo basta usar a segunda equação de Ginzburg-Landau e as mesmas condições anteriores, isto é, campos magnéticos muito fracos e valores de  $\psi$  muito próximo de  $\psi_\infty$ . No final encontra-se que

$$\lambda_L = \left( \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} |\psi_\infty|^2} \right)^{1/2} \quad (2.53)$$

ou melhor,

$$\lambda_L = \left( \frac{m^* \beta}{\mu_0 e^{*2} |\alpha|} \right)^{1/2} \quad (2.54)$$

Nesta última equação e também na equação 2.51 que define o comprimento de coerência pode-se esclarecer a dependência com a temperatura mostrando como se comporta  $\alpha = \alpha(T)$  e  $\beta = \beta(T)$ . Sabe-se que a condição de mínimo de energia resulta em,

$$|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2 = -\frac{\alpha(T)}{\beta(T)} = \frac{(d\alpha/dT)_C (T_C - T)}{\beta_C} \quad (2.55)$$

Assim, a equação 2.40 fica

$$F_{S_0} = F_{n_0} - \frac{\alpha^2(T)}{2\beta(T)} \quad (2.56)$$

Note que colocamos  $\beta(T) = \beta(T_C) = \beta_C$ , e a equação 2.55 que são válidas apenas para  $T$  próximo de  $T_C$ . Sabendo que,

$$F_{n_0} - F_{S_0} = \frac{1}{2\mu_0} B_{Cm}^2 \quad (2.57)$$

e usando a equação 2.56 tem-se que

$$B_{Cm}^2 = \mu_0 \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (2.58)$$

Aqui,  $B_{Cm}$  é o campo magnético quando  $T$  aproxima-se de  $T_c$  e quando estamos em condições de energia livre mínima. Usando a última equação e as equações 2.54 e 2.57 chega-se à conclusão que,

$$\alpha = -\frac{2e^2}{m} \lambda_L^2 B_{Cm}^2 \quad (2.59)$$

e

$$\beta = \frac{4e^4}{m^2} \mu_0 \lambda_L^4 B_{Cm}^2 \quad (2.60)$$

onde aqui já usamos do fato de que a carga e a massa dos elétrons supercondutores é o dobro dos elétrons normais. Usando as equações 2.59, 2.60 e 2.27, tem-se que para  $t = (T/T_C)$

$$\alpha(T) \propto \frac{(1-t^2)^2}{(1-t^4)} = \frac{1-t^2}{1+t^2} \approx 1-t \quad (2.61)$$

$$\beta(T) \propto \frac{(1-t^2)^2}{(1-t^4)^2} = \frac{1}{(1+t^2)^2} \approx const. \quad (2.62)$$

e finalmente os comprimentos característicos são expressos por

$$\lambda_L^2(T) \cong \frac{\lambda^2(0)}{1-t} \quad (2.63)$$

e

$$\xi^2(T) \cong \frac{\xi^2(0)}{1-t} \quad (2.64)$$

A razão entre os dois comprimentos característicos é denominada parâmetro de Ginzburg-Landau, e é dada por  $\kappa = (\lambda / \xi)$ . Assim,  $\kappa$  descreve a relação entre a penetração do fluxo magnético dentro da amostra e o comprimento de coerência da supercondutividade em que  $\psi(\mathbf{r})$  consegue variar sem que a energia decresça. De acordo com as duas últimas equações  $\kappa$  é adimensional, e conseqüentemente independente da temperatura. Além disso, para supercondutores puros clássicos temos que  $\lambda \approx 500 \text{ \AA}$ ,  $\xi \approx 2000 \text{ \AA}$ , e logo  $\kappa \ll 1$ . Isto faz com que haja uma energia superficial positiva associada com uma “parede” de domínio entre o estado normal e o estado superconductor. Esta energia superficial estabiliza um modelo de domínio no estado intermediário com uma escala de subdivisão intermediária entre o comprimento microscópico  $\xi$  e o tamanho macroscópico da amostra. Também se pode achar a dependência do campo crítico com os comprimentos característicos de forma que

$$B_{Cm}^2 = \frac{h^2}{32\pi^2 \xi^2 e^2 \lambda_L^2} \quad (2.65)$$

Por fim vamos encontrar a quantização do fluxo magnético. Para isso, lembremos que  $\nabla^2 A = -\mu_0 \mathbf{J}_S$  e assim,

$$\mu_0 \mathbf{J}_S = -\frac{ie\hbar}{4\pi m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^*2}{m^*} A \psi \psi^* \quad (2.66)$$

Se  $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})| \exp[i\Theta(\mathbf{r})]$ , então a equação 2.66 nos dá

$$\frac{m^*}{e^*2 |\psi|^2} \mu_0 \mathbf{J}_S = \frac{\hbar}{2\pi e^*} \nabla \Theta - A \quad (2.67)$$



Para o parâmetro de ordem ter um valor simples a integral de linha  $\Theta$  sobre um circuito fechado precisa ser múltiplo de  $2\pi$  de forma que,

$$\oint_C \nabla \Theta \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n \quad (2.68)$$

onde  $n$  é um inteiro. Logo,

$$\frac{m^* \mu_0}{e^{*2} |\psi|^2} \oint_C \mathbf{J}_S \cdot d\mathbf{l} + \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \frac{h}{2\pi e^*} \oint_C \nabla \Theta \cdot d\mathbf{l} = n \Phi_0 \quad (2.69)$$

onde  $\Phi_0 = h/e^*$  é a unidade de fluxo magnético quantizado [39].

Usando o Teorema de Stokes

$$\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} = \int (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot d\mathbf{s} \quad (2.70)$$

pode-se reescrever a equação 2.69 e assim tem-se

$$\frac{m^* \mu_0}{e^{*2} |\psi|^2} \oint_C \mathbf{J}_S \cdot d\mathbf{l} + \Phi = n \Phi_0 \quad (2.71)$$

A equação 2.71 expressa a condição em que a soma de um fluxo em uma curva fechada e uma integral de linha envolvendo uma densidade de corrente  $\mathbf{J}_S$  fechada é expressa por unidades de fluxo magnético  $\Phi_0$ .

### 2.6.3 – Supercondutores do tipo I e do tipo II: Teoria de Abrikosov.

Em 1957 Abrikosov, na época estudante em Lev Landau em Moscou, publicou um artigo significativo para o progresso da supercondutividade. Nele, Abrikosov demonstrava ter descoberto uma solução periódica da teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau, além de revisar profundamente a teoria e ampliar a investigação para a situação em que o parâmetro de Ginzburg-Landau  $\kappa > 1$ , isto é,  $\xi > \lambda$ . Estas condições levaram a suposição de uma energia de superfície negativa então que as características destes supercondutores se tornam diferentes das características dos supercondutores puros normais clássicos ( $\kappa < 1$ ).

Para entender a diferença de comportamento do estado supercondutor quando  $\kappa > 1$  quando  $\kappa < 1$  considere uma interface planar preenchida por um material onde à esquerda ( $z < 0$ ) o material está no estado normal e a direita ( $z > 0$ ) está no estado supercondutor.

Segundo Ginzburg-Landau espera-se que o parâmetro de ordem  $\psi$  anule-se na interface planar e por toda a área normal enquanto que chegue ao seu valor de equilíbrio dentro da área supercondutora em um comprimento característico  $\xi$ . Acompanhado disso, correntes de superfície fluem em uma camada de espessura  $\lambda_L$  e o fluxo magnético é totalmente expelido dentro do supercondutor. Assim, estes efeitos que ocorrem dentro da interface supõem que exista uma tensão superficial entre o estado normal e o estado supercondutor. Esta tensão superficial  $\sigma_{ns}$  pode ser definida como a diferença de energia livre por unidade de área entre a fase homogênea (toda normal ou toda supercondutora) e a fase mista (onde a fase normal e a fase supercondutora coexistem). A energia livre da fase homogênea pode ser dada por,

$$F = F_n + \frac{1}{2\mu_0} B_C^2 \quad (2.72)$$

enquanto que a energia livre do estado misto, incluindo a interface, é dada pelo mesmo valor da equação 2.72 para  $z < 0$  é dada por,

$$F(z) = F_{n0} + \frac{1}{2\mu_0} (B^2 - 2\mu_0^2 \mathbf{H}_C \cdot \mathbf{M}) - \frac{1}{2} \beta |\psi|^4 \quad (2.73)$$

para  $z > 0$ . Assim tem-se que a tensão superficial pode ser dada por

$$\sigma_{ns} = \int dz \left[ -\frac{1}{2} \beta |\psi|^4 + \frac{1}{2\mu_0} (B^2 - 2\mu_0^2 \mathbf{H}_C \cdot \mathbf{M}) - \frac{1}{2} \mu_0 H_C^2 \right] \quad (2.74)$$

Como  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$  tem-se que

$$\sigma_{ns} = \int dz \left[ -\frac{1}{2} \beta |\psi|^4 + \frac{1}{2} \mu_0 M^2 \right] \quad (2.75)$$

O primeiro termo refere-se a energia ganha pela condensação em um estado supercondutor enquanto que o segundo termo refere-se ao custo energético de se manter as linhas de fluxo fora da região interna do corpo supercondutor. Esta integral consegue ser resolvida de modo que se pode obter

$$\sigma_{ns} \approx \frac{B_C^2}{2\mu_0} (\xi - \lambda_L) \quad (2.76)$$

Na equação 2.75 a principal contribuição para a tensão superficial vem da região próxima à fronteira já que quando  $z \rightarrow \infty$ ,  $M \rightarrow -H_C$ ,  $|\psi|^2 \rightarrow |\alpha|/\beta$  e conseqüentemente  $\sigma_{ns} \rightarrow 0$ .

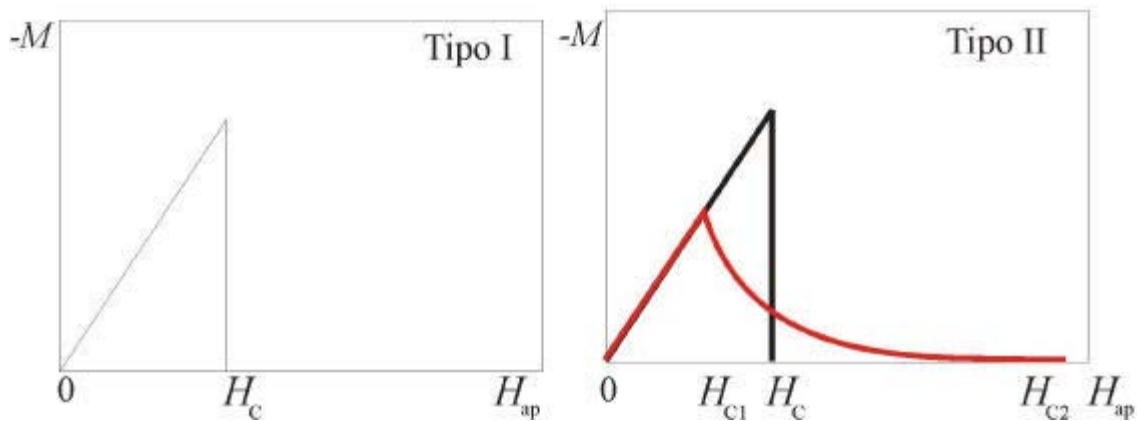
Se  $\sigma_{ns}$  é positivo ( $\xi > \lambda_L$ ) a fase mista tem uma energia livre maior que a fase homogênea de modo que o sistema irá permanecer supercondutor até que o campo externo seja maior que  $B_C$  e destrua a supercondutividade. Supercondutores que possuem  $\sigma_{ns} > 0$  são chamados de supercondutores do tipo I.

Se  $\sigma_{ns}$  é negativo ( $\xi < \lambda_L$ ) a fase homogênea tem uma energia livre maior que a fase mista e o supercondutor se torna instável à formação da interface normal-supercondutor. Assim, Abrikosov descobriu que, em contrapartida,  $\sigma_{ns} < 0$  torna a formação de domínios de regiões normais dentro do supercondutor energeticamente favorável. Esta condição é alcançada quando o campo aplicado é maior que um campo crítico característico  $B_{c1}$  e menor que outro campo característico  $B_{c2}$ . Neste intervalo de campo o supercondutor caracterizasse por uma rede bidimensional de regiões tubulares bem definidas, perpendiculares ao campo aplicado e onde  $|\psi|^2$  vai a zero. Estas regiões tubulares são a prova da existência da quantização do fluxo magnético, pois cada um carrega um quantum de fluxo. Conhecidas inicialmente como tubos de fluxo, fluxons ou linhas de vórtice de Abrikosov e hoje conhecidas apenas por vórtices, as regiões tubulares têm um núcleo de raio  $\xi$  onde o parâmetro de ordem apresenta seu menor valor (zero) e o fluxo magnético é máximo. Estas linhas de fluxo, também têm um corpo de raio  $\lambda_L$  onde está concentrada a maior parte do fluxo, decaem exponencialmente e formam uma rede hexagonal periódica. Os supercondutores que possuem  $\sigma_{ns}$  menor que zero são chamamos de supercondutores do tipo II.

Ginzburg e Landau ainda demonstraram que  $\sigma_{ns}$  anula-se quando  $\kappa = (\lambda / \xi) = 2^{-1/2}$ , de forma que temos  $\kappa < 2^{-1/2}$  para supercondutores do tipo I, e  $\kappa > 2^{-1/2}$  para supercondutores do tipo II.\*

---

\* O valor de  $B_{c2}$  pode ser calculado examinando as características da equação de Ginzburg-Landau próximo a este campo. Resolvendo uma equação diferencial linear semelhante à equação 2.50 obtém-se que  $B_{c2} = (\Phi_0 / 2\pi\xi^2) = 2^{1/2} \kappa B_c$ . Assim, para  $\kappa < 2^{-1/2}$ ,  $B_{c2} < B_c$  e não aparecem vórtices de modo que a condição para que o supercondutor seja do tipo II é que  $\kappa > 2^{-1/2}$ .



**Fig. 2.11.** Magnetização em função do campo aplicado. Para supercondutores do tipo I (à esquerda da figura) observa-se a dependência linear da magnetização, característica da blindagem ao campo magnético externo, e logo após uma acentuada descontinuidade em  $H_c$ . Para supercondutores do tipo II (à direita da figura) observa-se também a dependência linear, porém até  $H_{c1}$ . A partir de  $H_{c1}$  a magnetização cai suavemente até zero, em  $H_{c2}$ , o que caracteriza a entrada de fluxo magnético no supercondutor.

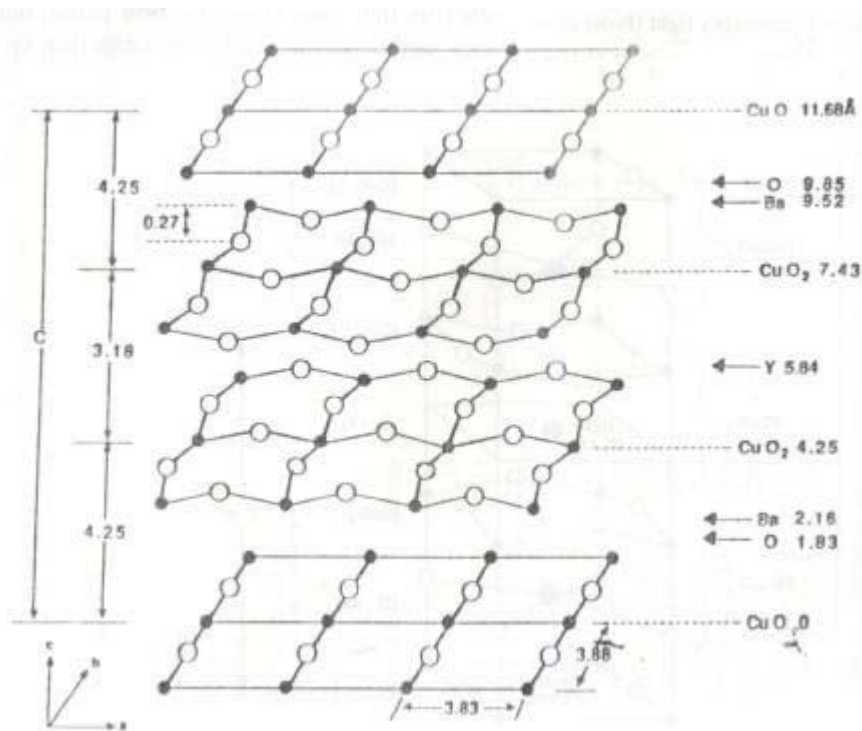
#### 2.6.4 –A supercondutividade em materiais anisotrópicos: Teoria de Lawrence e Doniach.

A maioria dos supercondutores clássicos, incluindo os elementos puros, ligas e compostos intermetálicos, são isotrópicos, isto é, possuem propriedades eletromagnéticas semelhantes em todas as direções.

Porém os supercondutores de alta temperatura, bem como alguns que não possuem  $T_c$  alto, mas comporta-se como tal, são anisotrópicos. Sua anisotropia às propriedades eletromagnéticas é evidenciada pela sua estrutura cristalina.

Os supercondutores de alta temperatura consistem de uma sucessão de camadas empilhadas umas sobre as outras, onde nelas se alojam os átomos. Na maioria das vezes, a estrutura possui uma ou mais camadas de óxido de cobre que estão separadas entre si por uma pequena distância ( $\sim 0,32$  nm). Essas camadas de óxido de cobre junto a outras camadas formam grupos que estão separados entre si por distâncias relativamente grande, isto é, da ordem do tamanho da cela unitária. As celas unitárias, por sua vez, são na maioria tetragonais ou ortorrômbicas e possuem o eixo  $c$  (perpendicular aos planos) muito maior que o eixo  $a$  e  $b$  (coordenada dos planos). Assim, a anisotropia é também destacada pela sua estrutura cristalina. E essa anisotropia na estrutura cristalina faz com que as propriedades elétricas do material sejam diferentes na direção  $c$  e nas direções  $a$ ,  $b$ . Um exemplo disso é a resistividade e a corrente crítica. A resistividade elétrica no estado normal ao longo do eixo  $c$  é bem maior que a resistividade elétrica ao longo do plano  $ab$ . Os valores da resistividade elétrica ao longo do eixo  $a$  e do eixo  $b$  são muito próximos devido também à proximidade de seus valores na cela unitária. Conseqüentemente, chamamos abreviadamente por  $ab$ . Os valores da corrente crítica, por analogia, são maiores no eixo  $ab$  do que no eixo  $c$ . Assim, essas duas propriedades evidenciam que a

supercondutividade nesses materiais se manifesta ao longo dos planos  $ab$ , onde estão situados os planos de óxido de cobre. A figura 2.12 demonstra como sucessivas camadas são empilhadas umas sobre as outras no supercondutor de alta temperatura  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .



**Fig.2.12.** Esquema de camadas que constituem o supercondutor lamelar de alta temperatura  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . As camadas são perpendiculares ao eixo  $c$ .

Apesar da anisotropia ser revelada claramente com os supercondutores de alta temperatura, antes da descoberta deles, em 1971, formulou-se a primeira teoria consistente sobre materiais lamelares. Neste ano Lawrence e Doniach propuseram que o material supercondutor era formado por planos separados por uma distancia  $d$  e acoplados por efeito Josephson. Da mesma forma que a teoria de Ginzburg-Landau tradicional, partimos da expressão da energia livre para a pilha de camadas dada por [40],

$$F = \sum_n \int \alpha |\psi_n|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi_n|^4 + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_{ab}} \left( \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial y} \right|^2 \right) + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_c s^2} |\psi_n - \psi_{n-1}|^2 \quad (2.77)$$

Nesta expressão a soma é dada sobre as camadas e a integral é sobre a área de cada camada.  $s$  é a distancia interplanar na direção do eixo  $c$ , e  $m_{ab}$  e  $m_c$  refletem os diferentes modos de transporte de carga nas duas principais direções. No último termo, trocamos a derivada por uma diferença finita própria para sistemas discretos, já que estamos lidando com o eixo  $c$ .

Usando a mesma linha de raciocínio utilizada na teoria de Ginzburg-Landau tradicional encontramos que:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi - \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \left( \nabla - i \frac{4\pi e}{\hbar} \mathbf{A} \right) \cdot \left( \frac{1}{m} \right) \cdot \left( \nabla - i \frac{4\pi e}{\hbar} \mathbf{A} \right) \psi = 0 \quad (2.78)$$

onde  $\nabla$  e  $\mathbf{A}$  são agora quantidades tridimensionais e  $(1/m)$  é o tensor massa recíproco com valores principais na diagonal  $1/m_{ab}$ ,  $1/m_{ab}$  e  $1/m_c$ . Se o acoplamento interlamelar é fraco então  $m_c \gg m_{ab}$  de modo que o elétron terá maior dificuldade para se movimentar ao longo do eixo  $c$ .

A anisotropia da massa resulta em diferentes valores de comprimento de coerência para a direção  $ab$  e a direção  $c$ , sendo dado por:

$$\xi_i^2(T) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i |\alpha(T)|} = \frac{\xi_i^2(0)}{1-t}, i = ab, c \quad (2.79)$$

Como  $m_c \gg m_{ab}$ , então o comprimento de coerência no plano  $ab$  é maior que o comprimento de coerência no eixo  $c$ . Seguindo a mesma generalização para o comprimento de penetração temos que,

$$\lambda_i^2(T) = \left( \frac{m^* \beta}{\mu_0 e^{*2} |\alpha|} \right) \cong \frac{\lambda_i^2(0)}{1-t} \quad (2.80)$$

Definindo o parâmetro de anisotropia  $\Gamma$  como a raiz quadrada da razão entre as massas temos que,

$$\Gamma \equiv \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} \quad (2.81)$$

Em supercondutores de alta temperatura temos que  $\Gamma \sim 7$  para o YBCO e para o BSCCO maior ou aproximadamente igual a 150. Essa grande anisotropia é um dos fatores decisivos para que os supercondutores de alta temperatura comportem-se de maneira drasticamente diferente dos supercondutores convencionais.

Outra consequência da anisotropia nestes materiais é a dependência do campo crítico superior e inferior com a inclinação que o campo externo aplicado faz com o plano  $ab$ . Os campos críticos são determinados pelas correntes que circulam no plano normal ao campo aplicado.  $H_{c2}$  é dado pela razão entre o quantum do fluxo pela área da elipse que constitui a seção transversal do núcleo do vórtice naquela direção. Assim, para o campo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo  $c$  têm-se que:

$$B_{c2\parallel} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2} \quad B_{c2\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} \quad (2.82)$$

O limite de aplicabilidade para esta aproximação é dado quando o espaçamento entre os planos  $d$  é menor que o valor do comprimento de coerência no zero absoluto. Assim, se na teoria de Ginzburg-Landau  $H_{c2}$  era proporcional a  $(T-T_c)$  típico de sistemas tridimensionais, na teoria de Lawrence-Doniach o sistema é bidimensional e  $H_{c2}$  é proporcional a  $(T-T_c)^{1/2}$ .

## CAPÍTULO 3

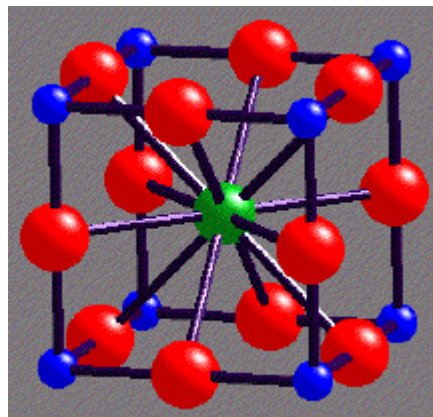
### *O sistema BiSrCaCuO*

#### 3.1-Estrutura das Perovskitas

As perovskitas são uma grande família de cerâmicas cristalinas que tem seu nome derivado de um mineral específico chamado perovskita. Este material foi primeiro descoberto em 1830 pelo geólogo Gustav Rose [41], e leva esse nome por ser uma homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski.

Os materiais supercondutores de alta temperatura, desde o LBCO até os YBCO, BiSrCaCuO, TlBaCaCuO e HgBaCaCuO são todos óxidos do tipo perovskitas. As perovskitas são materiais de alto valor histórico e tecnológico. Histórico porque por ser um mineral abundante na terra há muito tempo eles são tema de interesse entre os geólogos. Tecnológico porque as perovskitas naturais e sintéticas possuem grande flexibilidade quanto aos seus parâmetros de rede e cobrem todos os tipos de comportamento elétrico dos sólidos: isolantes, semicondutores, condutores superiônicos, condutores e supercondutores.

As perovskitas podem ser simples ou complexas.



**Fig.3.1.** Estrutura de uma perovskita simples.

A estrutura das perovskitas simples, mostrada na figura acima, envolve três íons com a forma geral  $ABX_3$  em uma cela unitária cúbica\* denominada  $E2_1$  onde os cinco átomos que compõem a cela unitária respeitam a simetria de espaço de grupo  $Pm3m$ . Os íons A e B são cátions metálicos e o íon X é um ânion não metálico (geralmente oxigênio). O maior íon é o cátion A (na figura 3.1 o cátion A é representado por uma esfera verde) e este fica no centro do cubo ocupando o sítio cubo octahedral com número de coordenação

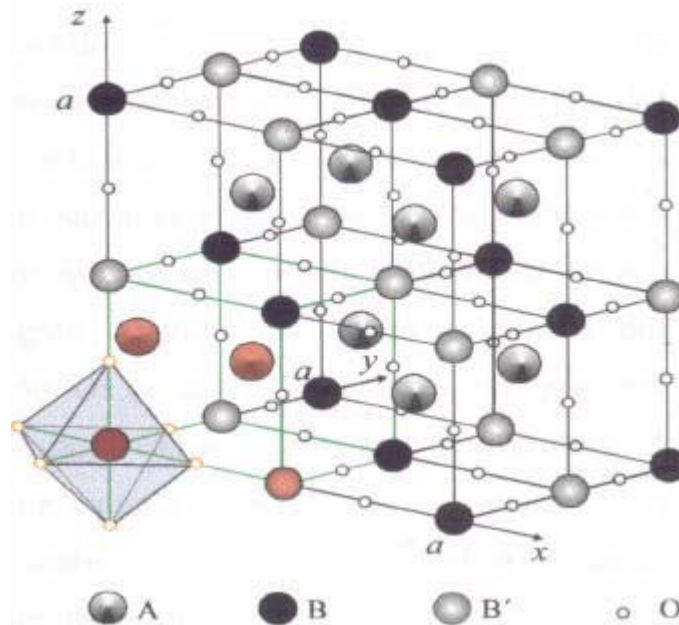
---

\* Os cristais de perovskitas aparecem como cúbicos, mas na verdade eles têm uma estrutura pseudocúbica. Eles têm simetria ortorrômbica, mas sua estrutura é muito próxima de ser isométrica. Um exemplo claro disso é o que acontece na perovskita  $CaTiO_3$ . O titânio e os oxigênios formam uma estrutura octaédrica que se ligam uns aos outros pelo vértice. Se as conexões formarem um ângulo perfeito de  $90^\circ$  a estrutura irá ser isométrica. Contudo os grandes íons, como o cálcio e alguns metais terras raras que são necessários para balancear a fórmula, são grandes demais para se sentirem confortáveis na estrutura e acabam por distorcê-la. Porém essa distorção é pequena e podemos supor que a estrutura do cristal é cúbica.



12. Os cátions B (na figura 3.1 o cátion B é representado por uma esfera azul) ocupam os oito vértices do cubo e situam-se no sítio octahedral com número de coordenação 6. Os ânions X, por sua vez são representados na figura pelas esferas vermelhas. Dois tipos de camadas de composição AO e  $BO_2$  são empilhadas ao longo da direção [001] e geram completamente a estrutura.

As perovskitas complexas, em contrapartida, possuem como fórmulas mais comuns  $A_2BB'O_6$  ou  $A_3B_2B'O_9$ . Devido à complexidade de suas celas unitárias as perovskitas complexas, da mesma forma que as perovskitas simples, apresentam as mais variadas propriedades estudadas pela ciência dos materiais e pela física. A perovskita  $A_2BB'O_6$ , em especial, tem sido alvo de grande interesse na fabricação de substratos para os materiais de alta temperatura. Esse composto diferencia-se da perovskita comum por apresentar os íons B' substituindo aleatoriamente 50 % das posições dos íons B (estes sítios são octahedrais com número de coordenação 6). Sob condições restritas de tratamento térmico esta substituição deixa de ser aleatória para ser regular, e origina o que chamamos de superestrutura. Os parâmetros de rede dessa superestrutura têm o dobro do comprimento dos parâmetros de rede da cela primitiva simples  $ABO_3$ .



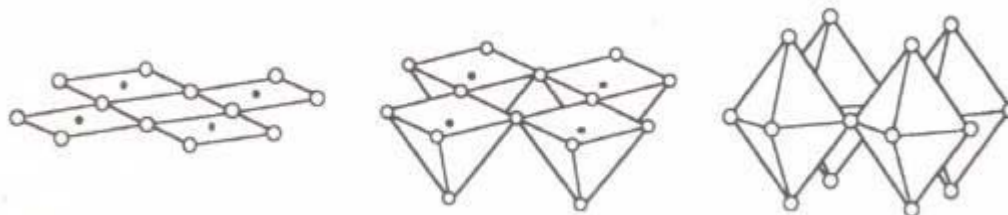
**Fig. 3.2.** Estrutura de uma perovskita complexa. A célula efetiva é cúbica simples (destacada em verde) e os contornos em vermelho constituem-se na base que reproduz a estrutura cúbica de face centrada.

### 3.2-Óxidos Supercondutores de Alta Temperatura

Dezenas de amostras supercondutoras de alta temperatura têm sido sintetizadas desde a sua descoberta, em 1986, no sistema  $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ . Nada mais nada menos que aproximadamente 35000 artigos já foram publicados divulgando dados de suas

propriedades físicas e químicas. Suas estruturas média e local foram investigadas por diferentes métodos de caracterização, como difração por raios-x em um simples cristal, difração de nêutrons, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e etc. Suas características magnéticas foram observadas medindo a magnetização das amostras, a sua susceptibilidade magnética *ac* e *dc* e outros comportamentos através do magnetômetro SQUID, magnetômetro de amostra vibrante e etc. O resultado final que foi observado é que as diversas amostras supercondutoras de alta temperatura possuem propriedades gerais que são semelhantes, propriedades estas básicas para todos os materiais supercondutores, e outras propriedades que as fazem diferir uma em relação às outras.

A maioria dos óxidos supercondutores de alta temperatura caracteriza-se por possuírem camadas de óxido de cobre intercaladas por outras camadas de estrutura semelhante as perovskitas, ou semelhante a estruturas do tipo sal de rocha (“rocksalt”). Os estudos físicos e estruturais destes óxidos indicam que a supercondutividade é encontrada nas camadas de  $\text{CuO}_2$  apenas quando pré-requisitos particulares são satisfeitos. Assim, para que o fenômeno se estabeleça precisamos que as camadas bidimensionais de  $\text{CuO}_2$  sejam o “coração eletrônico” da estrutura e, conseqüentemente, essenciais para a supercondutividade. Nestas camadas situam-se os portadores de carga deslocalizados responsáveis diretamente pela corrente supercondutora. Estes portadores, por sua vez, podem ser do tipo p (buracos) ou do tipo n (elétrons). Se forem do tipo p as camadas de óxido de cobre tem estrutura  $^{\text{V}}\text{CuO}_2$ , isto é, piramidal quadrangular  $[\text{CuO}_5]$ , ou  $^{\text{VI}}\text{CuO}_2$ , ou seja, octaedro  $[\text{CuO}_6]$ . Se forem do tipo n as camadas sempre terão estruturas do tipo  $^{\text{IV}}\text{CuO}_2$  quadrado planar  $[\text{CuO}_4]$ , como mostra a figura 3.3. A temperatura de transição supercondutora  $T_c$  alcança um máximo de acordo com uma certa concentração de portadores de carga que varia para cada material.

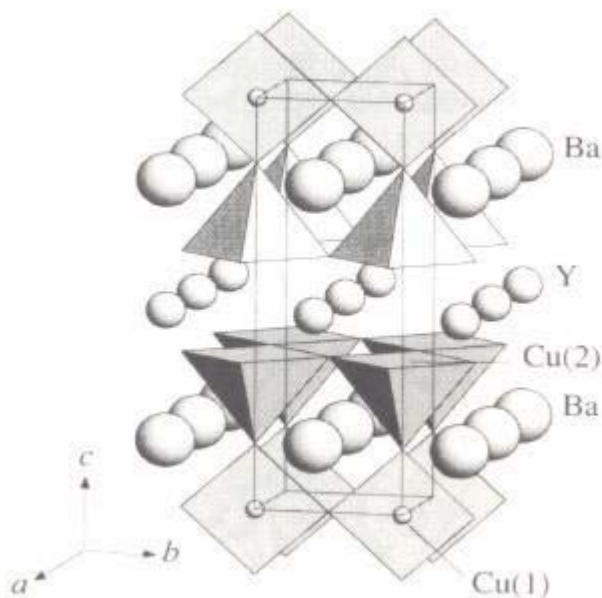


**Fig. 3.3.** Diferentes números de coordenação (NC) para o átomo de cobre nas camadas de  $\text{CuO}_2$ . Da esquerda para a direita, NC = 4, 5 e 6.

A fórmula  $\text{CuO}_2$  significa que os átomos de cobre e oxigênio estão em uma razão proporcional de 1 para 2, respectivamente, e dispostos em camadas bidimensionais ao invés de simplesmente planos que dão um aspecto de estrutura enrugada. Esta estrutura enrugada tem como objetivo dar mais liberdade aos átomos de cobre na camada bem como minimizar a energia livre do sistema. Os átomos de cobre na camada bidimensional de  $\text{CuO}_2$  ligam-se a quatro átomos de oxigênio com distâncias interatômicas de 0,189-0,197 nm. A ligação destes átomos de cobre com átomos de oxigênio apicais (ligações Cu-O paralelas ao eixo *c*) tem natureza menos covalente e é da ordem de 0,22 a 0,29 nm. Contudo, em cupratos supercondutores baseados em tálio e mercúrio a distorção de Jahn-Teller faz com que as distâncias entre o cobre e o oxigênio sejam mais curtas ao longo do eixo *c* do que no próprio plano  $\text{CuO}_2$ . Neste caso, isto revela que quando há a presença de buracos na estrutura estes ao invés de permanecer isolados no orbital 2p do oxigênio encontram-se na

região de superposição entre o orbital 2p do oxigênio e 3d do cobre fazendo com que a estrutura acomode-se procurando minimizar a energia do sistema.

No caso geral, buracos podem ser dopados em átomos de oxigênio nas camadas de  $\text{CuO}_2$ , nos oxigênios apicais ou em ambos fazendo com que a distância das ligações Cu-O seja inversamente proporcional à concentração de buracos. Nas camadas de  $\text{CuO}_2$  a dopagem dos portadores se dá por transferência de cargas resultante da introdução de íons externos, defeitos intersticiais e vacâncias. A introdução destes se dá nas camadas que se encontram entre as camadas de  $\text{CuO}_2$  e chamadas de reservatório de cargas. Em amostras não supercondutoras de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , por exemplo, a concentração de buracos portadores é alterada mediante troca parcial de átomos de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  (defeito substitucional) e injeção de excesso de oxigênio entre camadas acopladas de LaO (defeito intersticial). A troca do átomo de  $\text{La}^{3+}$  pelo átomo de  $\text{Sr}^{2+}$  não altera a estrutura do óxido de cobre, pois seus raios iônicos efetivos ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,216 \text{ \AA}$  e  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,310 \text{ \AA}$ ) na estrutura  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$  são próximos e menor que uma diferença limítrofe de 15%. Maior que este limite podemos esperar que a substituição altere a estrutura do composto ao menos que estejamos em um meio de temperatura e pressão mais alta que a condição ambiente. Por outro lado cátions de raio iônico, número de coordenação e estado de oxidação bem diferente podem conviver em uma estrutura em diferentes posições. Cátions de raio iônico grande, por exemplo, o  $\text{Ba}^{2+}$  no  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,52 \text{ \AA}$ ) preferem posições de número de coordenação grande, como mostra a figura 3.4. Nesta mesma estrutura quando o estado de oxidação do Cu nos planos  $\text{CuO}_2$  se torna alto, átomos de oxigênio podem ser removidos para que haja equilíbrio estequiométrico, mantendo um estado de oxidação razoável para o cobre.



**Fig. 3.4.** Estrutura do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mostrando dois diferentes tipos de sítios do cobre: o sítio Cu(1) em uma corrente unidimensional de um quadrado planar  $[\text{CuO}_4]$ , e o sítio Cu(2) dentro de pirâmides  $[\text{CuO}_5]$ .

Essa dinâmica de dopagem encontrada no  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  e em todos os óxidos supercondutores regulando a probabilidade de ocupação dos átomos nos reservatórios de carga e os estados de oxidação bem como o arranjo tridimensional final da estrutura afeta profundamente as propriedades supercondutoras tais como a temperatura crítica  $T_c$  e a corrente crítica  $J_c$ . Tais fenômenos irão ser vistos mais detalhadamente a seguir.

### 3.2.1 – Estrutura de Camadas e Regras de Empilhamento

De um modo geral, todos os óxidos supercondutores que contém camadas de óxido de cobre (cupratos) possuem o mesmo ordenamento de camadas paralelas uma em relação à outra e empilhadas perpendicularmente ao eixo  $c$ . Esta estrutura de multicamadas pode ser resumida por uma sucessão de camadas condutoras de  $\text{CuO}_2$  onde a supercorrente flui, camadas de ligação próprias de cada material consistindo principalmente de óxidos metálicos (MO), camadas de separação constituídas de Ca ou Y, e por fim as camadas adicionais.

Nas camadas de condução o cobre se vê rodeado no plano de quatro íons de oxigênio  $\text{O}^{2-}$  e este, por sua vez, rodeado de dois íons de cobre  $\text{Cu}^{2+}$ . Estas camadas correspondem às camadas de composição  $\text{TiO}_2$  nas estruturas perovskitas.

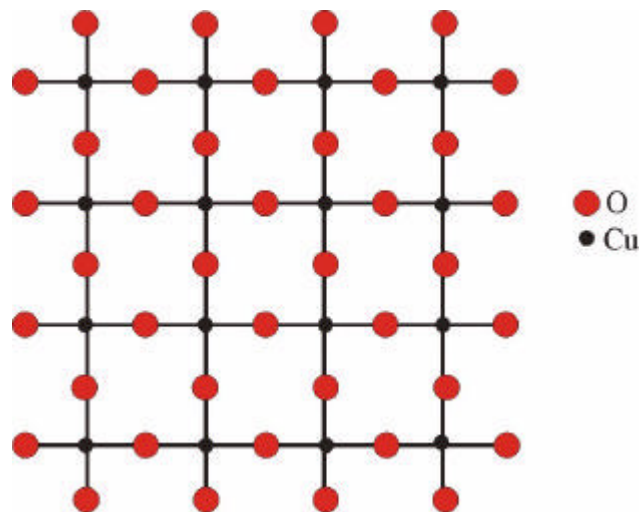


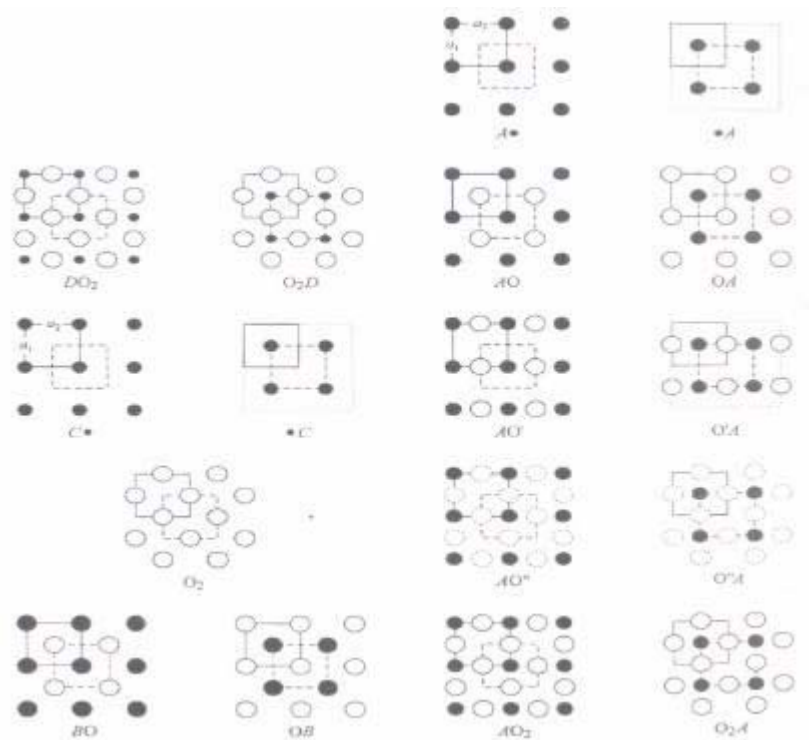
Fig. 3.5. A distância de ligação entre os átomos de Cu (círculo preto) é entre 0.378 nm a 0.394 nm. Esta distância é aproximadamente igual a uma dimensão da célula unitária da perovskita.

A estrutura como um todo pode possuir uma, duas ou várias camadas de condução  $\text{CuO}_2$ . Estas camadas, por sua vez, podem estar separadas por outras camadas de íons de  $\text{Ca}^{2+}$ , na grande maioria, ou separadas por íons de ítrio  $\text{Y}^{3+}$ , no caso específico do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . A inserção de camadas de Y ou Ca acabam por distorcer a estrutura da

perovskita simples fazendo com que o octaedro  $TiO_6$  seja separado em piramidais quadradas  $TiO_5$ .

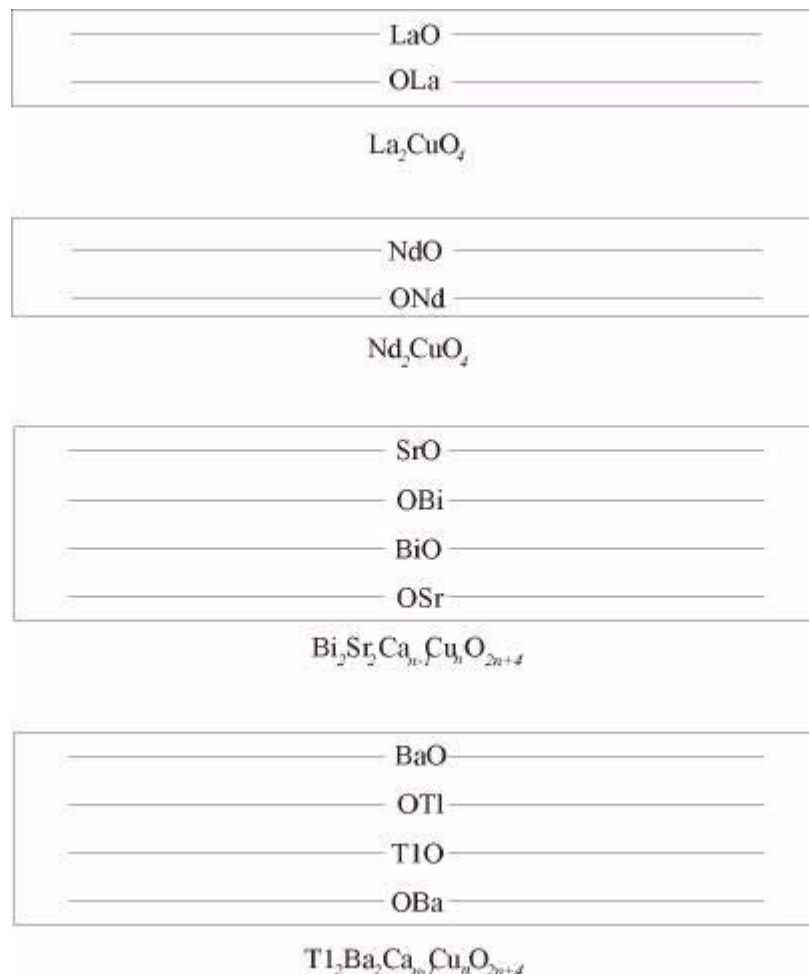
As camadas de ligação estão sempre localizadas próximas às camadas de condução e contém o átomo de oxigênio apical que se liga ao átomo de cobre em uma estrutura octaédrica ou piramidal quadrada. Elas estão presentes na perovskita e são representadas geralmente por BaO, SrO ou LaO.

O quarto e último tipo de camada presente nos cupratos supercondutores de alta temperatura é a camada adicional representadas tipicamente por BiO, HgO, TlO ou até mesmo o próprio CuO, no caso dos supercondutores baseados em Y. Diferente da camada de separação e da camada de ligação, as camadas adicionais nunca estão em contato direto com as camadas de condução, mas sim separadas destas por camadas de ligação. As camadas adicionais podem ter diferentes configurações, mostradas na figura abaixo, onde o átomo de oxigênio pode estar em diferentes posições: na posição E (no vértice da camada) em uma direção (configuração AO'), na posição E em duas direções (configuração AO<sub>2</sub>), na posição E em redes quadradas parcialmente ocupadas (configuração AO''), na posição C (configuração AO) e em nenhuma posição (configuração A). Porém, por simplicidade, as camadas adicionais são representadas por camadas de configuração AO.



**Fig. 3.6.** Desenho esquemático das diferentes camadas atômicas nos cupratos supercondutores de alta  $T_c$ . Para cada camada, as linhas sólidas delimitam células bidimensionais com cátions (círculos escuros) localizados no vértice (0,0) ou no centro (1/2, 1/2) do quadrado. Círculos claros representam átomos de oxigênio (ânion). Células delimitadas por linhas pontilhadas são mostradas para enfatizar a equivalência com o outro tipo de camada. Todas as camadas (exceto AO') são descritas em um grupo planar  $p4mm$ .

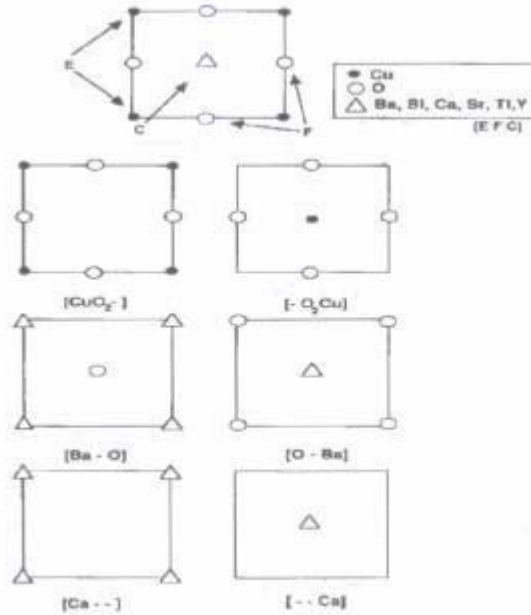
Podemos também classificar uma estrutura de camadas de acordo com a quantidade de elementos que cada uma possui. Assim, se o número de camadas for ímpar estamos lidando com o tipo de supercondutor “alinhado” onde os íons de cobre de todas as camadas de condução bem como os íons metálicos M da camada de ligação MO estão arranjados uns sobre os outros. Pertence a esta classe o supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Por outro lado, se o número de camadas for par a estrutura irá ser chamada de corpo centrado. A estrutura de corpo centrado possui metade das camadas de ligação com estrutura MO e a outra metade das camadas de ligação com estrutura OM. Porém o que acontece com as camadas de condução é um pouco mais complicado. Nestas camadas os íons de cobre não mais estão alinhados, mas sim estão alternando-se entre as posições de vértice na camada (Edge-E) ou na posição central da camada (Centered-C), mas nunca se situam no centro da aresta de uma camada, posições F (Faced). Pertence a esta classe de supercondutores o  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , o  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , o sistema  $\text{BiSrCaCuO}$  e o sistema  $\text{TlBaCaCuO}$ .



**Fig. 3.7.** Seqüência de camadas em supercondutores de corpo fechado.

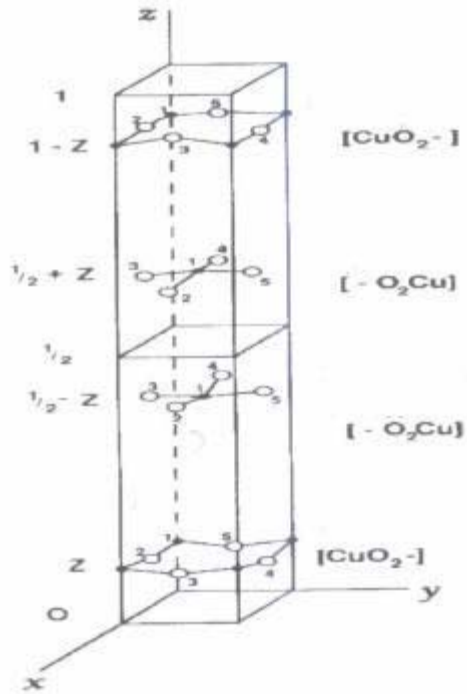
Assim, as camadas de  $\text{CuO}_2$  podem ser mais bem descritas de acordo com a notação [EFC], onde temos que os íons de oxigênio e de cobre ocupam os sítios de modo que a

camada pode ser descrita por  $[\text{Cu O}_2 -]$  ou  $[- \text{O}_2 \text{Cu}]$ . A notação [EFC] indica que o íon pode estar no sítio E (posição  $(0, 0, z)$ ), no sítio F (posição  $(0, 1/2, z)$  ou  $(1/2, 0, z)$ ) ou no sítio C (posição  $(1/2, 1/2, z)$ ).



**Fig. 3.8.** Opções de átomos e para as posições doas átomos nas camadas integrantes dos supercondutores de alta temperatura usando a notação [EFC].

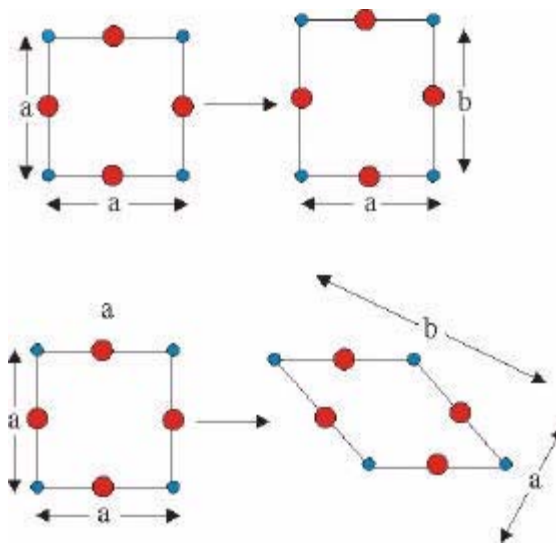
Todos os cupratos possuem um plano refletor horizontal  $\sigma_h$  no centro da cela unitária, e na camada inicial e final da cela. Isto significa que cada átomo na metade inferior da cela unitária ( $z < 1/2$ ) na posição  $(x, y, z)$  tem outro átomo idêntico na metade superior da cela unitária posicionada em  $(x, y, 1-z)$ . Átomos presentes ao plano refletor  $\sigma_h$ , obviamente, não sofrem reflexão e ocorrem apenas nestes planos. Esta operação de simetria preserva a estrutura da camada visto que se tivermos, por exemplo, uma camada  $[\text{Ba} - \text{O}]$  em  $z > 1/2$  teremos outro  $[\text{Ba} - \text{O}]$  em  $z < 1/2$ . Os cupratos com número par de camadas têm, além do plano  $\sigma_h$ , uma operação de corpo centrado. Esta operação faz com que um átomo na posição  $(x, y, z)$  gere outro na posição  $(x \pm 1/2, y \pm 1/2, z \pm 1/2)$  dependendo se o átomo está na semiparte superior, onde se emprega o sinal +, ou semiparte inferior da célula unitária, onde se emprega o sinal -. Assim, esta operação faz com que o átomo na posição E vá para a posição C, o átomo na posição C vá para a posição E e o átomo na posição F mova-se para outro sítio F. Na prática, esta operação faz com que camadas do tipo  $[\text{Cu O}_2 -]$  gerem outra camada na outra semiparte da célula unitária do tipo  $[- \text{O}_2 \text{Cu}]$ .



**Fig. 3.9.** Cella unitária tetragonal de corpo centrado formada por quatro camadas  $\text{CuO}_2$ , e gerada por operação de reflexão no plano  $\sigma_h$  em  $z = \frac{1}{2}e$  e operação de corpo centrado.

Os cupratos alinhados e os cupratos de corpo centrado possuem outras semelhanças e diferenças. Enquanto os cupratos alinhados possuem uma fórmula unitária para cada cela, os cupratos de corpo centrado possuem duas fórmulas unitárias para cada cela unitária. Em compensação, ambos tem seus parâmetros de rede  $a$  e  $b$  acrescidos de  $2^{1/2}$  e o número de fórmulas por cela unitária duplicado quando partindo de uma estrutura tetragonal há uma distorção retangular ou romboédrica de forma a construir uma estrutura ortorrômbica.





**Fig. 3.10.** Distorção retangular e romboédrica de uma cela unitária tetragonal de lado  $a$  para uma cela ortorrômbica de dimensões  $a'$  e  $b'$ .

Apesar das diversas camadas existentes em cupratos supercondutores e das inúmeras possibilidades de arranjar os átomos nelas, nem todas as combinações de empilhamento das camadas são possíveis.

Quanto à distribuição de íons nas camadas, na grande maioria dos cupratos supercondutores o empilhamento ocorre seguindo duas regras empíricas: a primeira regra é que os íons metálicos ocupam a posição E, no vértice da camada, ou a posição C, no centro da aresta da camada e se forem adjacentes alternam-se entre estas duas posições; a segunda regra diz que os íons de oxigênio são encontrados em qualquer tipo de sítio, mas nunca repetem a mesma posição em camadas adjacentes. Menores ajustes como o “enrugamento” da ligação ou a distorção do tetragonal para o ortorrômbico conseguem ser feitos no intuito de minimizar a energia livre do sistema.

Quanto à distribuição das camadas na estrutura da cela unitária as regras de empilhamento podem ser divididas para cada camada:

As camadas de condução  $\text{CuO}_2$  nunca são adjacentes, mas tem como vizinhas duas camadas de ligação, uma camada de ligação e outra de separação, ou duas camadas de separação. A coordenação do átomo de cobre, por sua vez, depende dessas camadas vizinhas. Para a primeira opção o átomo de cobre irá ser rodeado de seis átomos de oxigênio formando um octaedro. No segundo caso, o átomo de cobre irá ser rodeado por cinco átomos de oxigênio formando uma piramidal quadrada. No terceiro e último caso o cobre é rodeado por quatro átomos de oxigênio na própria camada de condução formando um quadrado.

As camadas de separação, representadas pelo Ca, Y e algumas vezes pelo La ou átomos de metais de terra-rara, podem estar inseridas entre duas camadas de condução, e se forem consecutivas serão sempre intercaladas por camadas de  $\text{O}_2$ . Em todos os casos, o átomo da camada de separação é rodeado pelos átomos de oxigênio gerando um prisma tetragonal.

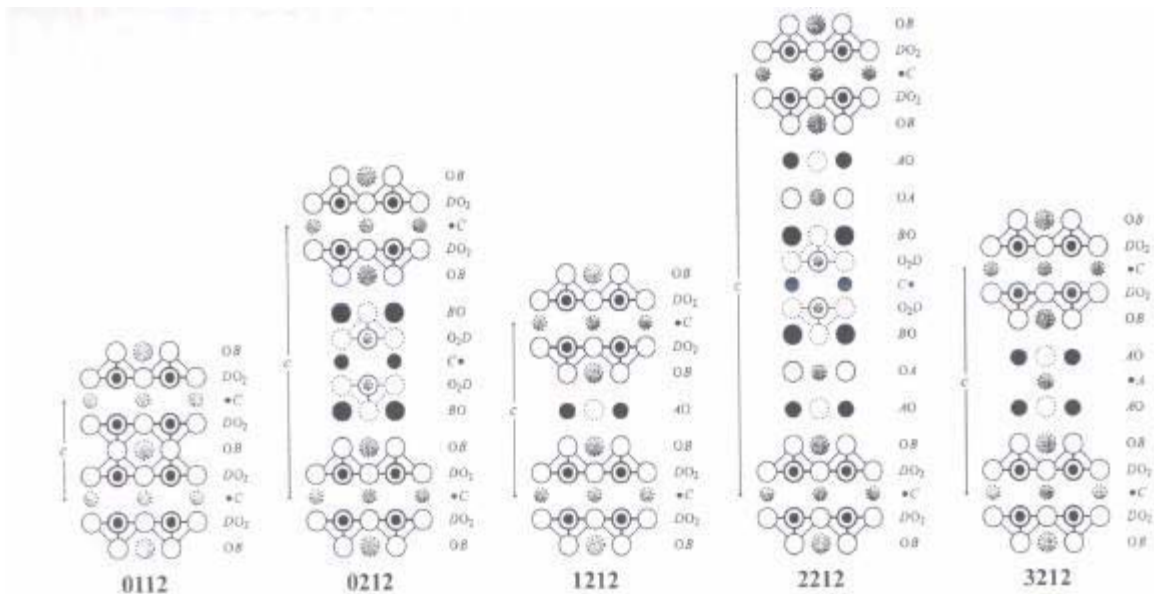
As camadas de ligação devem estar em contato direto com as camadas de condução e fazer a ponte entre esta e a camada adicional, acaso a estrutura possuir. No caso especial de estar isolado por duas camadas de  $\text{CuO}_2$ , o átomo metálico (Ba, La ou Sr) está rodeado de doze átomos de oxigênio. Em outros casos o átomo metálico pode estar rodeado por nove átomos de oxigênio, ou até menos dependendo de seu vizinho na camada adicional. As camadas de ligação junto às camadas de condução, por estarem inicialmente na estrutura da perovskita, formam a base para qualquer cuprato supercondutor.

Por último as camadas adicionais estão sempre vizinhas às camadas de ligação e nunca estão em contato com a camada de condução e com a camada de separação. Seus cátions possuem número de coordenação que varia dependendo da composição e da geometria de suas camadas. Geralmente são representados por óxidos de tálio, chumbo, bismuto ou carbono, mas algumas vezes, com número de coordenação reduzido, são representados por mercúrio ou pelo próprio cobre.

### **3.2.2 – Árvore Familiar dos Óxidos Supercondutores de Alta Temperatura**

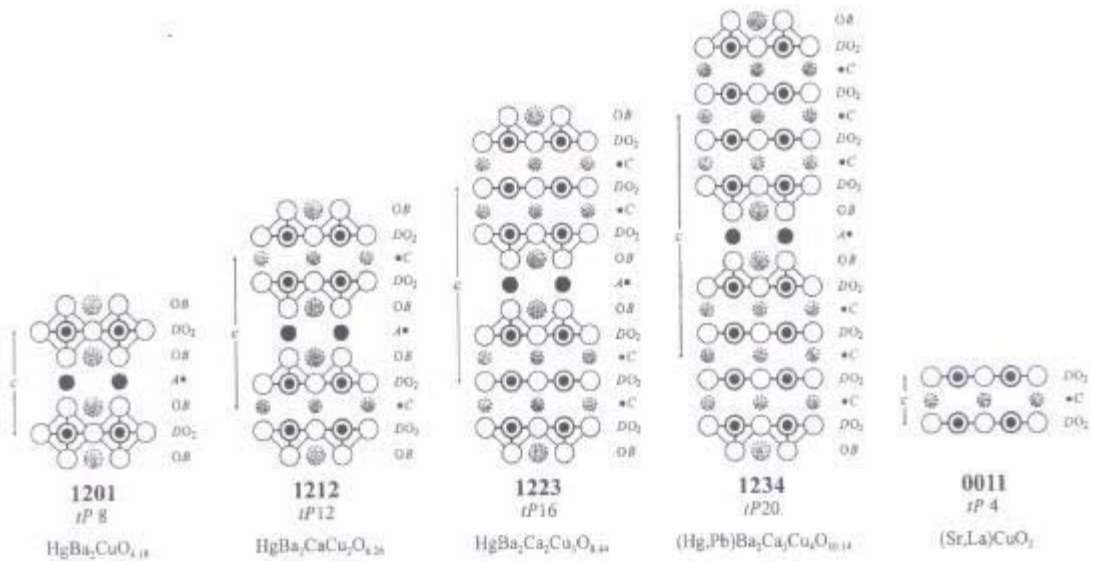
Todas as estruturas básicas dos óxidos supercondutores de alta temperatura podem ser agrupadas em uma árvore com três ramos principais. Estes três ramos são gerados por aplicar na estrutura ideal de uma perovskita uma operação ou uma combinação de três diferentes operações estruturais: a adição de uma camada adicional ou uma camada de ligação; adição de uma camada de condução e uma de separação; ou a adição de uma camada de separação e uma camada de oxigênio  $\text{O}_2$ .

A primeira operação pode ser estabelecida, por exemplo, na estrutura do  $\text{YBa}(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{O}_5$  que contém duas camadas de condução  $\text{CuO}_2$  separadas entre si por uma camada de separação de ítrio, e rodeadas por duas camadas de ligação  $\text{BaO}$  que faz a conexão com a mesma unidade estrutural, como mostra a figura 3.11. A inserção sucessiva de camadas de ligação entre as camadas de ligação e as camadas de condução já existentes, figura 3.12, e camadas adicionais entre duas camadas de ligação repetidas vezes, figura 3.13, gera várias estruturas que alteram o número de coordenação dos íons de cobre e dos outros íons metálicos.



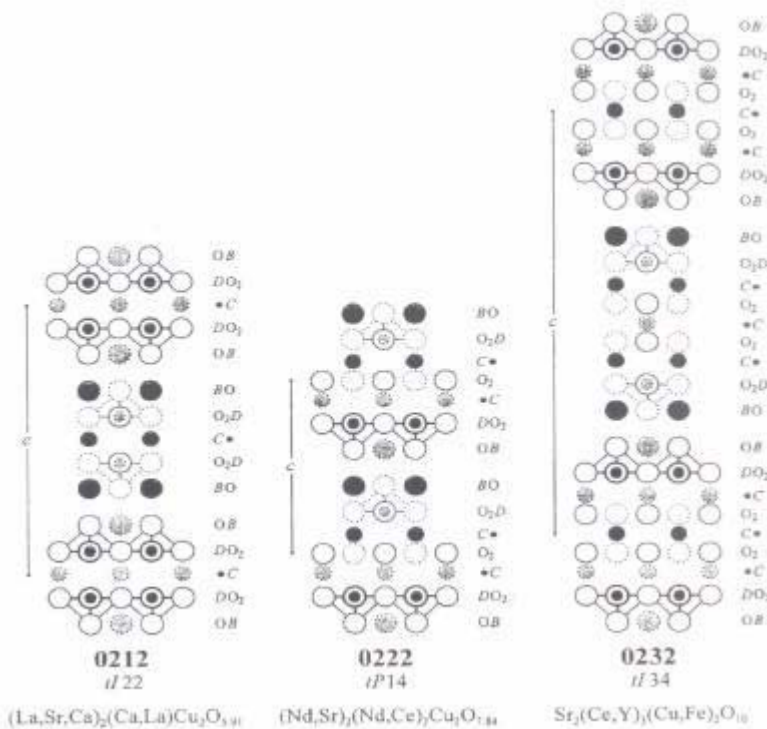
**Fig. 3.11.** Estruturas obtidas por adicionar passo a passo uma camada de ligação BO ou uma camada adicional AO iniciando de uma estrutura 0112. A estrutura 2212 é a estrutura mais estável para supercondutores baseados em bismuto e em tálio. Da esquerda para a direita temos as estruturas:  $\text{YBa}(\text{Cu},\text{Fe})_2\text{O}_5$ ;  $(\text{La},\text{Sr},\text{Ca})_2(\text{Ca},\text{La})\text{Cu}_2\text{O}_{5.91}$ ;  $\text{TlBa}_2(\text{Ca},\text{Tl})\text{Cu}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  ou  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ; e  $(\text{Pb},\text{Cu})_3\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_8$ .

A segunda operação é realizada em supercondutores baseados em mercúrio e resulta na inserção simultânea de camadas de condução e camadas de separação.



**Fig. 3.12.** Estruturas obtidas por adicionar passo a passo uma camada de condução  $\text{DO}_2$  e uma camada de separação iniciando com a estrutura 1201.

A terceira e última operação é realizada inserindo simultaneamente camadas de separação e camadas de  $\text{O}_2$ .



**Fig. 3.13.** Estruturas obtidas por adicionar uma camada de separação e uma camada  $\text{O}_2$  começando com a estrutura 0212.

### 3.2.3 – Simetria

Define-se como estrutura básica em óxidos supercondutores de alta temperatura qualquer combinação estrutural onde pelo menos existem camadas de condução e camadas de ligação de forma a manter ao máximo a estrutura inicial de uma perovskita. Em uma estrutura básica, geralmente, ocorre o aparecimento de duas composições lamelares mais grossas resultado da união de dois tipos de camadas. A primeira composição, denominada de pedaço de condução, é formada por uma camada de condução e uma camada de separação. A outra composição, denominada de pedaço reservatório de cargas, é formada por uma camada de ligação e uma camada adicional. Em relação a sua simetria, uma estrutura básica pode ser descrita por um grupo espacial tetragonal do tipo  $P4/mmm$  (ou  $Pm3m$  em um caso particular de perovskita idealizada), do tipo  $P4/nmm$  ou  $I4/mmm$ . A estrutura cristalina da maioria dos óxidos supercondutores de alta temperatura conhecidos até hoje se enquadra em um desses grupos. Exceto para os planos adicionais do tipo AO', onde os átomos de oxigênio situam-se entre os vértices do quadrado em apenas uma direção (ver figura 3.6), todos os planos supercondutores obedecem às simetrias de “4-fold”, isto é, simetria que gera o próprio material girando-o em  $90^\circ$ .

Além das estruturas básicas, as combinações das diversas camadas podem gerar estruturas do tipo limitadas e estruturas com crescimento interno.

Ao contrário das estruturas básicas, as estruturas de cupratos limitadas, como o próprio nome diz, não possuem camadas de ligação e nem camadas adicionais. Consequentemente tais estruturas são geradas fruto do agrupamento entre camadas de condução e camadas de separação intercaladas por camadas de  $O_2$ . Um exemplo de estrutura limitada é o óxido  $(Sr, La)CuO_2$ , onde camadas de  $CuO_2$  alternam-se entre camadas de Sr ou La e geram o que conhecemos como componente de camada infinita. Em relação a sua simetria as estruturas limitadas são descritas por grupos espaciais tetragonais onde, dependendo da paridade do número de camadas de condução, enquadra-se no grupo espacial  $P4/mmm$  ( $(Sr, La)CuO_2$ ) ou  $I4/mmm$  ( $(Nd, Ce)_2CuO_{3.92}$ ).

As estruturas de crescimento interno, por sua vez, são geradas quando a unidade de empilhamento, definido como a combinação de camadas que quando repetidas geram a estrutura cristalina, contém várias composições de camadas de condução junto com composições de camadas reservatório de cargas. O crescimento paralelo de duas composições de camadas não altera a simetria da estrutura original mantendo o grupo espacial semelhante ao encontrado nas estruturas básicas.

### 3.2.4 – Configuração dos Íons: Número de coordenação e distâncias interatômicas.

O número de coordenação dos átomos de cobre presentes nas camadas de condução depende crucialmente de como as camadas são empilhadas. Os íons de oxigênio que rodeiam o íon de cobre estão na maioria presentes na própria camada de condução, mas também algumas vezes estão nas camadas adjacentes a ele. Assim, o número de coordenação do cobre pode ser 6, 5 ou 4. Quando a unidade de empilhamento possui apenas uma camada de condução, esta é rodeada por duas camadas de ligação e o íon de cobre é rodeado por seis íons de oxigênio formando um octaedro, como encontrado no

$Tl_{0.92}(Ba,La)_2CuO_{4.86}$  [42]. Quando a unidade de empilhamento possui duas ou mais camadas de  $CuO_2$ , o número de coordenação do cobre pode ser cinco ou quatro dependendo da camada adjacente à camada de condução. No caso de várias camadas  $CuO_2$  as camadas de condução mais interna do cuprato são vizinhas às camadas de separação e possuem íons de cobre com número de coordenação 4. Enquanto isso, as camadas mais externas possuem número de coordenação 5 com íons de cobre deslocados do centro da base quadrada para o centro da pirâmide (pirâmide cujo vértice é formado por quatro íons de oxigênio na camada e um íon de oxigênio na camada de ligação adjacente). A distância entre os íons de cobre e os íons de oxigênio nas camadas de condução são geralmente menores que a distância entre os mesmos íons de cobre e íons de oxigênio apicais encontrados nas camadas de ligação adjacentes. Para estruturas contendo apenas uma camada de condução a distância média gira em torno de 1,92-1,94 Å determinando rigidamente, exceto quando há enrugamento da camada, os parâmetros de rede  $a$  e  $b$ . Para estruturas com duas ou mais camadas de condução, a distância entre o cobre e o oxigênio apical é maior (2,10-2,82 Å) e depende fortemente do tamanho do cátion da camada de ligação e da natureza química do cátion da camada adicional.

Para cupratos com camadas de separação, os cátions Y ou Ca estão formando, com os íons de oxigênio apicais, primas tetragonais que serão regulares se a camada estiver entre duas camadas de condução. A distância entre o cátion e o oxigênio da camada  $O_2$  varia de acordo com a natureza do cátion (menor entre o ítrio e oxigênio do que o cálcio e oxigênio) e com o número de camadas de separação (quanto mais camada menor à distância).

O número de coordenação do cátion da camada de ligação bem como sua distância aos íons de oxigênio varia de acordo com as camadas adjacentes e o modo de como a estrutura cristalina é formada. De um modo geral, para estruturas com uma camada de ligação o número de coordenação é 12 (cubo-octaédrico) e a distância entre o cátion e o íon de oxigênio varia entre 2.50 a 3.01 Å. Para estruturas com mais de uma camada de ligação temos que o número de coordenação é 9, ou varia entre 8, 10 e 12 dependendo do número e do arranjo dos átomos de oxigênio nas camadas adicionais vizinhas.

Por último, o número de coordenação do cátion da camada adicional e a distância entre este cátion e os íons de oxigênio dependem do tipo exato de camada adicional presente na estrutura, da natureza química do cátion e da natureza de suas camadas vizinhas. Assim, o número de coordenação pode variar entre 2, 3, 4, 5, 6, 9, e 12.

### 3.2.5 – A Família dos Cupratos Supercondutores

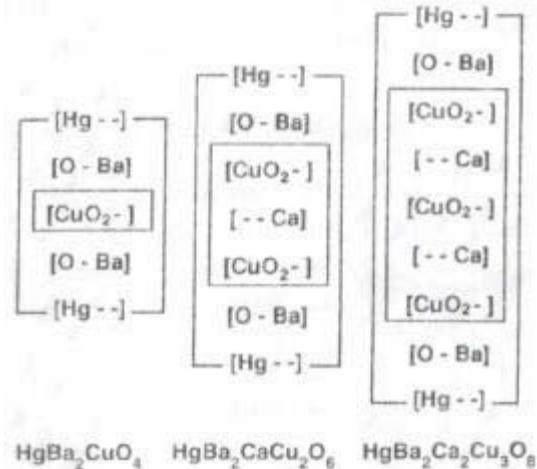
A família dos cupratos supercondutores geralmente pode ser dividida de acordo com o cátion presente na camada adicional. Assim, podemos ter várias famílias de cupratos sendo as principais baseadas em tálio ou gálio, chumbo, mercúrio, carbono, ítrio e bário (com óxido de cobre na camada adicional), bismuto e os cupratos terra rara alcalino-terrosos que não possuem camadas adicionais.

O primeiro material supercondutor baseado em tálio foi encontrado por Kondoh [43] em 1988 em  $Tl_{1.2}Ba_2Cu_3O_{7.3+\delta}$  com temperatura crítica em torno de 19 K. Porém, materiais com  $T_c$  oscilando em torno de 90 K e 120 K foram encontrados por Sheng e

Hermann [44] no mesmo ano respectivamente em  $Tl_2Ba_2Cu_3O_{8+\delta}$ ,  $TlBaCu_3O_{5.5+\delta}$ ,  $Tl_{1.5}Ba_2Cu_3O_{7.3+\delta}$ , e  $Tl_2BaCa_{1.5}Cu_3O_{8.5+\delta}$ ,  $Tl_{1.86}BaCaCu_3O_{7.8+\delta}$ . Até o presente momento, os cupratos baseados em tálio formam uma das maiores famílias químicas dos supercondutores de alta temperatura. Sua estrutura cristalina tetraédrica de corpo centrado apresenta sempre camadas adicionais (TlO) com os íons de tálio coordenados tetraedricamente  $Tl^{3+}$  e os sítios do oxigênio por vezes ocupados por vacâncias. Em toda a camada adicional os átomos estão deslocados de suas posições ideais. Os cátions das camadas de ligação podem ser Ba ou Sr, sendo neste último o Tl parcialmente substituído por Pb ou Bi. As camadas de separação quando existentes são formadas por íons de cálcio que tem a função de separar as camadas de condução. Sabe-se agora que o acréscimo de camadas de condução faz com que a temperatura crítica cresça ainda na região subdopada, alcance um máximo e depois decaia alcançando a região sobredopada. Compostos baseados em gálio, por sua vez, possuem praticamente a mesma estrutura dos cupratos baseados em tálio, porém o tetraedro  $GaO_4$  cresce orientado ao longo da direção [110] da célula tetragonal e assim a estrutura é ortorrômbica.

Apesar de estruturas que contenham apenas chumbo na camada adicional não serem encontradas, uma grande família de cupratos, onde chumbo é maioria e compete com outro cátion nesta camada, pode ser detectado e formar uma classe distinta. Assim, supercondutividade na família dos cupratos baseados em chumbo foi encontrada em 1988 no sistema Pb-Sr-Y-Ca-Cu-O por Cava e colaboradores [45]. Neste sistema, a maioria dos componentes contém cátions trivalentes  $Y^{3+}$  nas camadas de separação e tornam-se supercondutores quando parte dos íons são substituídos por cátions bivalentes ( $Ca^{2+}$ ).

Da mesma forma que os cupratos baseados em tálio, a família dos cupratos baseados em mercúrio tem sua temperatura crítica acrescida até um máximo e depois decrescida com o aumento do número de camadas de condução. A supercondutividade nestes materiais foi encontrada por Putilin *et al* em 1993 [46] a uma temperatura crítica de 94 K e depois por Schilling e colaboradores [47] a uma temperatura de 133 K a pressão ambiente, e 157 K aplicando uma pressão de 23,5 GPa. A estrutura cristalina destes materiais normalmente é tetragonal alinhado. Quando possui mais de uma camada de condução, estas são separadas por uma camada de separação de íons de cálcio, e isoladas acima e abaixo por camadas de ligação de BaO e depois por camadas adicionais de Hg.



**Fig. 3.14.** Esquema das camadas das três diferentes componentes da série  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+4}$ .

Em relação aos cupratos supercondutores baseados em carbono, apesar deles terem sido descobertos pela primeira vez em 1989, a supercondutividade nestes materiais só foi encontrada em 1992 por Kinoshita e Yamada [48] a uma temperatura crítica de 26 K. Cupratos supercondutores baseados em carbono são na grande maioria caracterizados por uma substituição parcial de cobre, boro e até mesmo nitrogênio nos sítios de carbono. Em geral, seus átomos de oxigênio pertencentes às camadas adicionais são deslocados de suas posições ideais nos vértices da célula tetragonal em direção as posições dos átomos de carbono, fazendo com que o carbono tenha coordenação triangular.

Os cupratos com óxido de cobre nas camadas adicionais e com composição do tipo Y-Ba-Cu-O foram descobertos em 1987 por Wu e colaboradores [26], e mostraram características supercondutoras com  $T_c$  ao redor de 90 K. O composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  é comumente chamado de Y:123, e apresenta a temperatura crítica  $T_c$  mais alta da família quando  $\delta = 0.07$  possui estrutura cristalina ortorrômbica. Quando  $\delta$  varia de 0 a 1 o material passa de uma fase com estrutura cristalina ortorrômbica, onde é condutor acima de  $T_c$  (região normal), supercondutor abaixo de  $T_c$  e sem ordenamento magnético tridimensional de longo alcance, para uma fase com estrutura cristalina tetragonal, isolante, não supercondutora e com ordenamento magnético. Nesse sistema, o decréscimo de átomos de oxigênio faz com que a camada adicional CuO seja distorcida. A coordenação quadrada planar dos átomos de cobre é transformada em um octaedro defeituoso com vacâncias em posições aleatórias no plano basal. A transição de um estado para o outro não tem um valor  $\delta$  exato estando na faixa entre 0.65 a 0.55. Quando  $\delta = 0.5$  a estrutura é ortorrômbica e apresenta maclas, isto é, defeitos planares perpendiculares à direção  $c$  do cristal, em virtude da baixa “ortorrômbicidade” do material original.\*

\* No Y:123 um dos aspectos mais salientes é a existência de planos  $\text{CuO}_2$  (com cobre  $[\text{Cu}(2)]$ ), e especialmente de corrente Cu-O (com cobre  $[\text{Cu}(1)]$ ), resultado da ordem oxigênio-vacância-oxigênio (OVO). A estrutura ortorrômbica é uma assinatura direta da existência de OVO. Quando a estequiometria varia de 7 para 6 a estrutura muda de ortorrômbica para tetragonal em consequência da perda de OVO. Porém, apesar da



Apesar da descoberta da supercondutividade em compostos do tipo  $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ , historicamente a era da supercondutividade a altas temperaturas começou com a descoberta do comportamento supercondutor no sistema La-Sr-Cu-O, isto é, com a descoberta da supercondutividade em cupratos baseados em terra-rara alcalino-terrosos. Esta característica supercondutora só aparece quando o material inicial do tipo  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  é dopado com um metal terra-rara. No geral, este sistema apresenta três principais fases: a fase T, de corpo centrado, onde camadas de óxido de lantânio alternam-se entre camadas de óxido de cobre; a fase T', melhor caracterizada pela rara estrutura  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ , onde a supercondutividade é dada por condução de elétrons e não por buracos; e a terceira e última fase chamada T\*, representada pela composto  $\text{La}_{2-x-y}\text{R}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_4$  que apresenta uma estrutura cristalina onde a parte superior da célula unitária é de fase T e a parte inferior é de fase T'. Os componentes  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{CuO}_4$ , por exemplo, com 3 a 15 % de  $\text{M} = \text{Sr}$  ou  $\text{Ba}$  trocando o La, são ortorrômbicos (tetragonais) em baixas temperaturas (altas temperaturas) e baixas amostras de M (alta concentração de M).

Por último, temos os cupratos baseados em bismuto. A supercondutividade nestes materiais foi encontrada pela primeira vez em 1987 por Michel e colaboradores [49] a uma temperatura crítica acima de 22 K. Depois deste trabalho, vários outros artigos mostraram que se podem obter temperaturas de transição mais altas quando se altera a composição estequiométrica desses materiais. No geral, as estruturas de cupratos baseados em bismuto formam uma série de três componentes que apresentam temperaturas críticas crescentes à medida que o número de camadas de condução vai aumentando. Na próxima seção é apresentado um estudo mais detalhado desse sistema.

### 3.3-O Sistema BiSrCaCuO

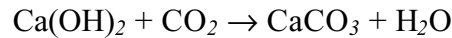
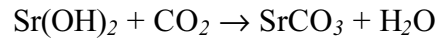
Logo depois da descoberta dos supercondutores de alta temperatura com estruturas do tipo perovskitas lamelares como, por exemplo, o  $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$  [25] e o  $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$  [50] com  $T_c$  ao redor de 40 K, o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y: 123) [26] com  $T_c$  de 94 K foi sintetizado. Neste último sistema, os átomos de cobre têm estados de valência mistos favorecidos pela presença de elementos alcalino-terrosos. Modelos tridimensionais como o  $\text{La}_3\text{Ba}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$  ou o  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{10+\delta}$  descobertos em 1988 [51], não mostraram propriedades supercondutoras. Assim, desde aquela época, um ano após a descoberta do Y:123, conjecturava-se que o caráter bidimensional fosse de extrema importância para o estabelecimento da supercondutividade em altas temperaturas. Esta última informação, junto com a descoberta de que a presença de elementos terra-raras e lantanídeos na estrutura dos óxidos não são necessários para a existência da supercondutividade, levou à investigação de outras classes de óxidos os quais incluíam elementos do grupo Vb tais como os elementos trivalente Bi e Sb. O primeiro elemento fez nascer o que agora conhecemos como o sistema baseado em bismuto. Uma das primeiras estruturas a serem feitas foi à composição  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7+\delta}$  com  $T_c$ , correspondente ao ponto médio da transição resistiva, em torno de 22 K para materiais puros e 7 K para materiais com impurezas [49]. Estudos posteriores mostraram que este sistema com composição  $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$  têm  $T_c$  em

---

aparente importância desta estrutura pode-se demonstrar que a existência de OVO não é um pré-requisito para supercondutividade em alta temperatura[82].

torno de 105 K, sendo maior que o Y:123 por mais que 10 K [26]. Além da temperatura crítica maior, os sistemas baseados em Bi têm uma menor dependência à manutenção de um conteúdo preciso de oxigênio e uma menor sensibilidade a soluções aquosas.

Em relação à sensibilidade a meios aquosos, os óxidos baseados em Bi sofrem degradação, quando na presença de meios com umidade alta, de forma mais lenta que no sistema YBaCuO, porém ocorre uma degradação similar à observada nesse sistema com o desencadeamento de reações do tipo:



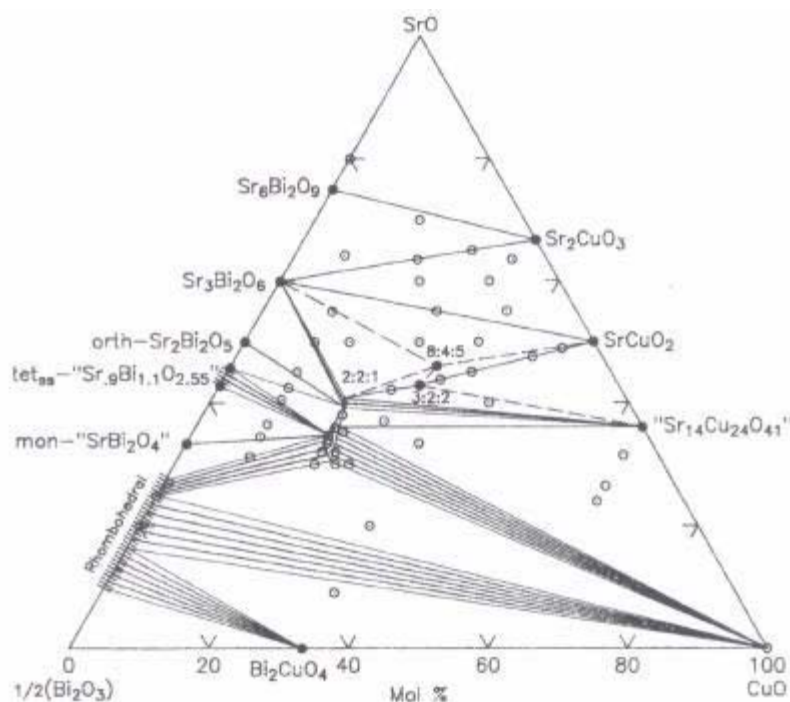
sendo os maiores produtos dados por  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  (decomposto em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_2$  e  $\text{CuO}$ ),  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CuO}$  [52]. O ataque pela umidade resulta numa estrutura superficial complexa onde na superfície a concentração  $C$  de cátions segue a regra  $C_{\text{Ca}} > C_{\text{Sr}} > C_{\text{Cu}} > C_{\text{Bi}}$ . O enriquecimento em cálcio é causado pela formação de carbonatos ou disposição de hidróxidos. O ataque se inicia com a absorção de água na superfície, e logo água e  $\text{CO}_2$  intercalam-se no cuprato, resultando numa hidrólise que forma carbonatos. Uma superfície alterada desenvolve-se e a taxa de crescimento é bem menor que no sistema YBaCuO.

A estrutura dos cupratos supercondutores baseados em Bi formam uma série com fórmula geral dada por  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{n+1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  [53], onde para  $n = 1$  temos  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_6$ , difícil de se obter na fase pura e com parâmetro  $c$  em torno de 24 Å; para  $n = 2$  temos  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$  sendo esta a forma com maior reprodutividade na série e a mais estável, com  $T_c \sim 90\text{-}112$  K e parâmetro  $c$  em torno de 31 Å; e para  $n = 3$  temos  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{4-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  com parâmetro  $c$  aproximadamente de 37 Å e com o Bi substituído parcialmente por Pb. Componentes com apenas um átomo de bismuto e do tipo Bi-111y [27] com  $y > 2$  têm  $T_c$  baixo [54] e fase CuO não reagido, já que a estrutura está completamente formada com apenas um átomo de cobre. No caso especial do Bi-1111, estes não são supercondutores. Em contrapartida, os óxidos Bi-1212 [55] têm estruturas próximas às do Y: 123, porém com maior simetria ( $P4/mmm$ ; tetragonal) do que eles ( $Pmmm$ ; ortorrômbico). A similaridade vai além chegando a ter a transição para a supercondutividade o mesmo valor limite de concentração de buracos por íon de cobre, isto é, 0.2 buracos/ íon de cobre. Uma das poucas, mas destacada diferença entre estas estruturas está na bidimensionalidade reduzida da estrutura Bi-1212, facilmente expressa pela rígida conexão entre as camadas do tipo perovskitas por meio de uma camada do tipo sal de rocha (rocksalt). Se ao invés desta estrutura tivéssemos uma cela unitária com apenas um plano  $\text{CuO}_2$  e um plano de cátions a estrutura iria ser chamada de estrutura de camada infinita [56]. No caso especial de Bi-1112( $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ) aproximadamente 70 % da amostra é de fase Bi-2212. Dopando-se esta fase com Pb obtêm-se um aumento na temperatura crítica  $T_c$  de aproximadamente 68 K para 107 K [57]. Possivelmente, esta fase é estável quando as amostras são sintetizadas em altas temperaturas e por curta duração de tempo. Também para outro caso especial de Bi-2121 temos que a fase é semicondutora no estado normal e  $T_c$  (resistência nula) = 10 K.

Na série  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{n+1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  quando  $n = 1$  e  $x = 0$  têm-se a fase estável Bi-2201, e para o mesmo valor de  $n$ , porém diferente valor de  $x$  a estrutura é uma mistura da fase Bi-2201

com outras fases secundárias. A fase Bi-2201 é uma fase bem estabelecida, estável, e com temperatura crítica  $T_c$  em torno de 20 K. Em alguns trabalhos [58] a estrutura foi encontrada ser monoclinica, deficiente de óxido de cobre (<1mol%), com um pequeno intervalo de homogeneidade e refinada em um grupo espacial  $C2/m$  ( $a = 24,451 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,425 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,954 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,41^\circ$ ) [59]. Em geral, o sistema quaternário Bi-Sr-Cu-O, bem como seus subsistemas ternários, tem sido extensivamente estudado. Um dos objetivos das pesquisas é determinar o diagrama de fase final deste sistema. Hoje se sabe que as várias fases que ocorrem neste sistema revelam uma estequiometria de oxigênio variável em relação à temperatura e ao meio aplicado no processo de sintetização ( $O_2$ ,  $N_2$ , ou atmosfera ambiente). Conseqüentemente, o equilíbrio de fase é dependente da pressão parcial de oxigênio que consegue ser ajustada como uma variável independente. Este fato pode ser levado em conta em uma análise termodinâmica apropriada [60].

Um diagrama de fases para a amostra quaternária Bi-Sr-Cu-O (figura 3.15) revela que a fase Bi-2201 coexiste com uma solução sólida geralmente não encontrada em espectros de raios-x, com estequiometria dada por  $Bi_{2.2-x}Sr_{1.8+x}CuO_z$ . Esta solução é comumente chamada de fase de Raveau [51]. A solução sólida de Raveau foi encontrada para um intervalo aproximado de  $0 \leq x \leq 0.15$  para  $Bi_{2.2+x}Sr_{1.8-x}Cu_{1 \pm x/2}O_z$  isoestrutural a fase Bi-2201, e com temperatura de fusão girando em torno de  $870^\circ\text{C}$  [61]. A fase de Raveau é encontrada ser supercondutora, com temperatura crítica em torno de 20 K, porém a fase Bi-2201 é encontrada ser não supercondutora. O problema é que as duas fases são isoestruturais e coexistem em equilíbrio de modo que geralmente na literatura interpreta-se as duas como sendo apenas uma, e conseqüentemente sendo o Bi-2201 supercondutor. No diagrama de fases, alguns pesquisadores ainda apontam a presença de Bi,  $Bi_2O_3$ , SrO,  $Sr_2CuO_3$  e CuO não formados, onde os íons de cobre e de bismuto podem se apresentar sob a forma  $Cu^{2+}, Cu^{3+}$  (não usual) e  $Bi^{3+}$  (com raio iônico  $r_{Bi} = 0,96 \text{ \AA}$  muito próximo do Y,  $r_Y = 0,92 \text{ \AA}$ ),  $Bi^{5+}$  (não usual). No diagrama de fases abaixo, os dois outros componentes quaternários encontrados ( $Bi_4Sr_8Cu_5O_x$  e  $Bi_2Sr_3Cu_2O_x$ ) não são supercondutores [61].



**Fig. 3.15.** Diagrama de fases do sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$  a  $875\text{-}925^\circ\text{C}$  em atmosfera ambiente.

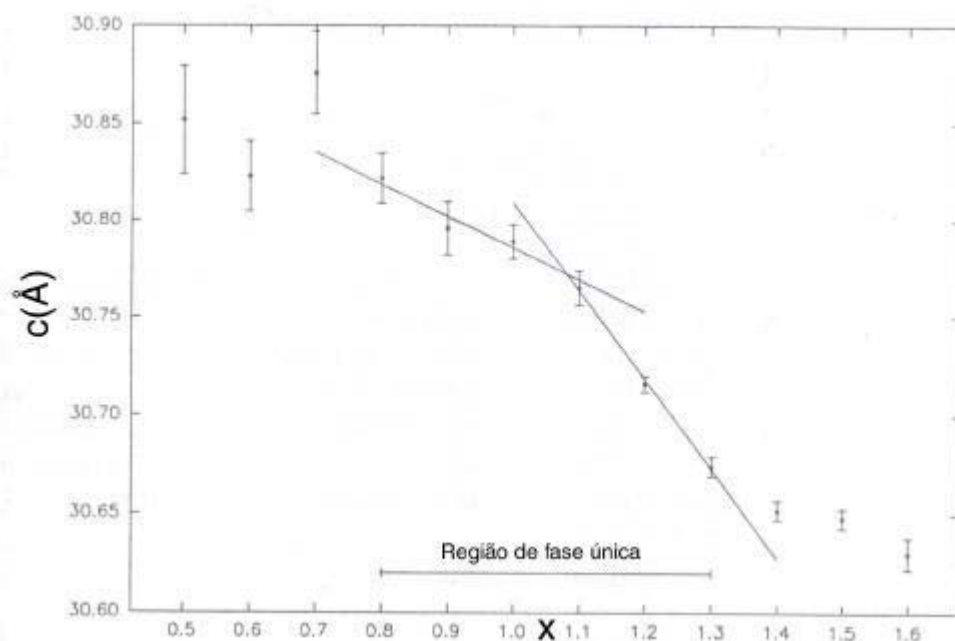
Quando a temperatura é menor que  $500^\circ\text{C}$  a fase Bi-2201 encontra-se em um estado vítreo que só se torna totalmente cristalino próximo a  $800^\circ\text{C}$ . Em torno de  $600^\circ\text{C}$  a fase se torna estável, e se acrescentarmos a fase  $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$  em uma temperatura de até  $800^\circ\text{C}$  a fase Bi-2201 torna-se Bi-2212[62].

Quando  $n = 2$ , dentre as muitas possibilidades de estrutura quando  $x$  varia, temos para  $x = 1$  a fase bem estabelecida e estável Bi-2212, ortorrômbica ( $a = 5,42 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,44 \text{ \AA}$  e  $c = 30,78 \text{ \AA}$ ) [54] e com temperatura crítica  $T_c$  oscilando em torno de 85 a 90 K. Sabe-se hoje que em uma reação sólida a mistura de reagentes iniciais livres de cobre junto ao óxido de cobre acelera fortemente a formação da fase Bi-2212, influenciando no tempo necessário para a obtenção da fase pura e nas suas propriedades. A menor taxa de formação da fase Bi-2212 foi encontrada em misturas de reagentes iniciais com maior conteúdo de Bi [63]. Isto pode ser explicado como se segue: a formação da fase Bi-2212 de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaO}_6$  misturado com CuO provavelmente procede devido à difusão de pequenos e móveis cátions  $\text{Cu}^{2+}$  para a estrutura do bismutato complexo. O excesso de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reage com CuO produzindo  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  que funde a  $750\text{-}800^\circ\text{C}$ . Esta fusão pode formar uma camada sobre a superfície das partículas livres de Cu e reagir com elas. Isto pode levar a formação de uma rígida borda sobre a superfície das partículas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaO}_6$  e decrescer a habilidade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  para penetrar na coluna destas partículas. Estudos destas amostras por susceptibilidade magnética *ac* demonstraram que a maior resposta diamagnética é observada para amostras com o menor conteúdo de Bi e maior conteúdo de Sr. No primeiro caso provavelmente também há a contribuição de supercorrentes intergranulares para a resposta diamagnética da amostra. Assim, se a fase secundária  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  estiver em pouca quantidade sobre a superfície dos grãos não haverá interferência nas supercorrentes intergranulares. Porém se a

fase estiver em grandes quantidades ocorrerá o decrescimento das supercorrentes e conseqüentemente da resposta diamagnética\*.

A fase Bi-2212 permite a formação de óxidos isoestruturais  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$  em uma grande variedade de  $x$ . Nestes sistemas o acréscimo de  $x$  significa substituir átomos de Sr por átomos de Ca, e como o raio iônico do cálcio  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r \approx 0,99 \text{ \AA}$ ) é menor que o raio iônico do estrôncio  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r \approx 1,13 \text{ \AA}$ ) o espaçamento entre os planos de SrO torna-se menor e os parâmetros  $c$  e  $a$  decrescem (conseqüentemente, o volume da amostra também diminui) [64].

Um refinamento destes dados (figura 3.16) pode mostrar que a inclinação da curva acima para o parâmetro  $c$  depende da sub-região em que ela se encontra[65].



**Fig. 3.16.** Dependência do parâmetro  $c$  em função de  $x$ , a quantidade de cálcio, na série  $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{2,9-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ( $x = 0.5-1.6$ ).

Se estivermos em uma sub-região rica em Sr a inclinação da curva irá ser  $0.1-0.2 \text{ \AA}/x$  e observa-se um aumento do desvio padrão do parâmetro  $c$  evidenciado pelo alargamento das linhas de difração. Se estivermos em uma sub-região rica em Ca a inclinação aumenta para  $0.4-0.5 \text{ \AA}/x$ . A diferença entre estas duas sub-regiões é também mostrada na mudança da entalpia molar durante fusão peritética,  $\Delta H_m$ , sendo em torno de  $250 \text{ kJ/mol}$  para a sub-região rica em Ca, e  $170 \text{ kJ/mol}$  para a sub-região rica em Sr. Uma das razões para que aconteça isto está no aparecimento de defeitos de empilhamento, normalmente o crescimento interno da fase Bi-2201, para amostras ricas em estrôncio. Assim, a variação da inclinação do parâmetro  $c$  versus  $x$  pode estar relacionada com a taxa

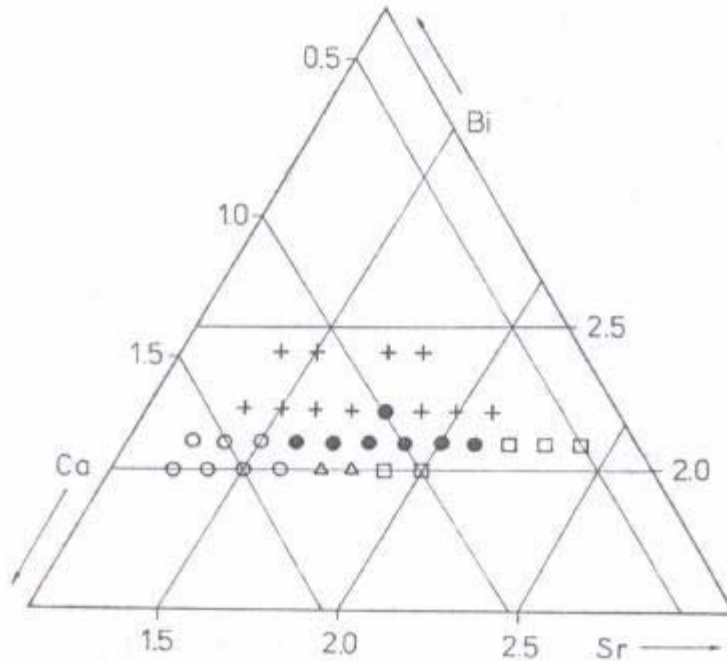
\* O aparecimento de contorno entre os grãos ocorre nas amostras policristalinas, mas geralmente não ocorre em monocristais[66]. Porém tanto monocristais como policristais apresentam correntes intragranulares evidenciados pela histerese na curva M versus H [67].

de ocupação do Sr e do Ca entre as fases Bi-2212 e a fase de crescimento interno Bi-2201, onde mais Sr está situado nos blocos da fase Bi-2201 e a quantidade de Ca na fase Bi-2212 é maior que seu conteúdo normal. As irregularidades introduzidas manifestam-se através do alargamento das linhas de difração e causa uma desestabilização da estrutura indicada pelo decréscimo abrupto da variação de entalpia conectada com a fusão peritética. Por outro lado, medidas de resistividade indicam a presença da fase Bi-2223 na sub-região rica em Ca ( $x = 1.2-1.3$ ).

A troca de estrôncio por cálcio também causa uma mudança no comprimento da ligação Bi-Cu, e no comprimento da ligação Cu-O. As mudanças ocorridas com a substituição do Sr pelo átomo de Ca podem ser asseguradas, além das mudanças citadas no parágrafo anterior, pela variação da estrutura de ligação entre o cobre e o oxigênio, mudando de aproximadamente uma linha reta para uma estrutura “enrugada”, bem como pela variação da distância entre os planos de condução  $\text{CuO}_2$  que se encontram entre os planos de Ca [68]. Este último efeito é esperado influenciar diretamente a estrutura de bandas e a densidade de estados no nível de Fermi, visto que aumenta a densidade eletrônica e a interação coulombiana entre os planos.

Além da substituição parcial de Sr pelo Ca, há a possibilidade de haver vacâncias sobre o sítio do Sr, e pode-se observar a substituição de átomos de Bi por Sr ou Ca. Assim, qualquer composição dentro de uma região de fase simples precisa ser relacionada a uma certa distribuição de cátions na estrutura.

Uma análise mais profunda sobre o diagrama de fases do sistema Bi-2212 pode revelar que as sub-regiões ricas em Sr e em Ca são sub-regiões de fase simples. Na série  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_y$ , a sub-região rica em cálcio está no intervalo entre  $1,1 \leq x \leq 1,3$ , onde além da fase Bi-2212 próxima a fase ideal, pequenas amostras de fase secundária CuO e  $(\text{CaSr})_2\text{CuO}_3$  (composição aproximada de  $\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_3$ ) são encontradas [65]. Por sua vez, a sub-região rica em Sr está no intervalo entre  $0,8 \leq x \leq 1,0$ , onde em contraste com o primeiro caso os desvios da fase ideal Bi-2212 são mais significativos e pequenas amostras de fase secundária  $(\text{SrCa})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  são detectadas. Como pode se notar, apesar de tratarmos como sub-regiões de fase simples as sub-regiões ricas em Sr e Ca, as duas possuem fases secundárias. Porém, além destas duas sub-regiões, existem ainda a sub-região rica em Bi e a sub-região intermediária de Ca-Sr. Esta última é o resultado da interseção das fases da sub-região simples de Ca e Sr. Na sub-região rica em Bi além da fase Bi-2212 original pode-se perceber a presença de CuO não formado, como já foi apontado antes, como fase secundária.



**Fig. 3.17.** Diagrama de fases para o sistema estequiométrico  $\text{Bi}_{2+y}\text{Sr}_{3-y-n}\text{Ca}_n\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  em diferentes domínios: (●) fase única; (o) rico em Ca; (Δ) rico em Ca e Sr; (□) rico em Sr e (+) rico em Bi.

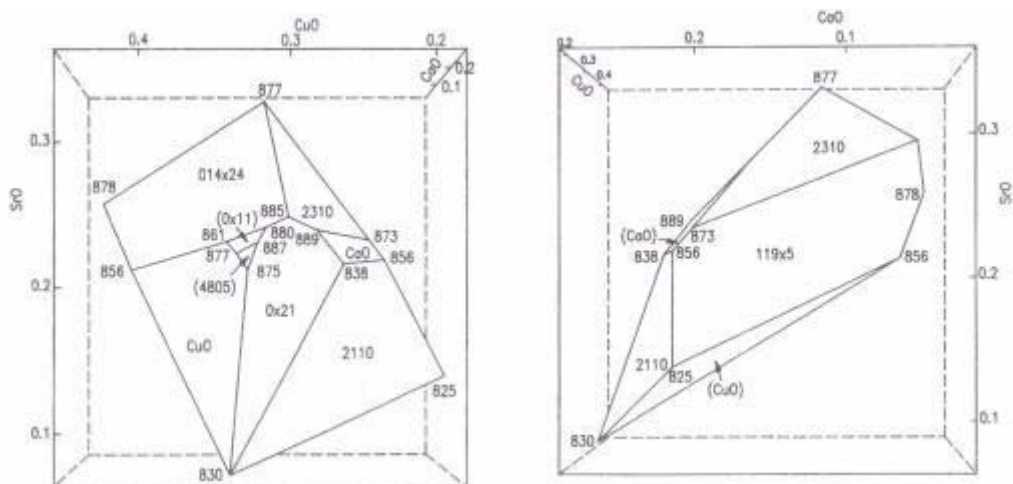
As fases secundárias encontradas coexistindo com a fase Bi-2212 não dependem unicamente da estequiometria da amostra. A tabela 3.1 revela as diversas fases secundárias encontradas para diversos valores de temperatura de fusão inicial. Ao todo são 16 tipos de composições, isto é, 16 tipos de quatro fases em equilíbrio que se alteram devido ao valor da temperatura de fusão parcial e devido ao valor da composição fundida. As fases são mutuamente estáveis em uma maneira consistentemente topológica, isto é, nenhuma composição superpõe a outra, formando um arranjo fechado. A temperatura eutética ( $\approx 825^\circ\text{C}$ ), ou a menor temperatura em que a fase Bi-2212 está em equilíbrio com uma fase líquida, foi achada envolver um líquido próximo da sub-região pobre em Sr do sistema Bi-Sr-Ca-Cu:  $\text{Bi-2110} + 119x5$  ( $x$  é a concentração da solução sólida de menor componente) + Bi-2212 + CuO  $\rightarrow$  líquido. Assim, uma pequena variação de composição, e/ou temperatura consegue levar a uma drástica mudança nas fases da amostra. Em  $600^\circ\text{C}$  a fase Bi-2212 torna-se estável.

<i>Amostras</i>	<i>DTA</i>	<i>Composição da amostra</i>			
<i>Fases em equilíbrio</i>	T(°C)	Bi	Sr	Ca	Cu
<i>2212-2110-119x5-CuO</i>	25	41.7	16.1	22.3	19.9
<i>2212-0x21-2110-CuO</i>	830	30.4	7.4	26.6	35.6
<i>2212-0x21-CaO-2110</i>	838	35.2	20.8	24.6	19.4
<i>2212-014x24-CuO-119x5</i>	856	27.6	25.1	8.8	38.5
<i>2212-2110-119x5-CaO</i>	856	37.8	18.0	19.6	24.6
<i>2212-014x24-0x11-CuO</i>	861	26.2	24.2	22.3	27.3
<i>2212-014x24-0x11-0x21</i>	863	25.3	23.6	18.9	32.2
<i>2212-119x5-2310-CaO</i>	873	29.8	23.2	21.9	25.1
<i>2212-4805-0x21-CuO</i>	875	25.9	21.8	14.2	38.1
<i>2212-2201-2310-014x24</i>	877	23.9	32.8	11.7	31.6
<i>2212-4805-0x11-CuO</i>	877	26.4	26.3	12.7	34.6
<i>2212-119x5-2201-2310</i>	877	32.8	30.7	4.5	32.0
<i>2212-119x5-014x24-2201</i>	878	27.7	26.9	2.5	42.9
<i>2212-0x21-014x24-2310</i>	885	28.7	21.4	20.8	29.1
<i>2212-4805-0x11-0x21</i>	887	29.9	24.7	14.9	30.5
<i>2212-2310-0x21-CaO</i>	889	26.9	24.7	17.6	30.8

**Tabela 3.1.** Dezesseis tipos de amostras com suas respectivas composições de fases (estequiometria dos átomos) e fases em equilíbrio contendo a fase Bi-2212. A temperatura de fusão de cada mistura é obtida por medidas de análise térmica diferencial (DTA).

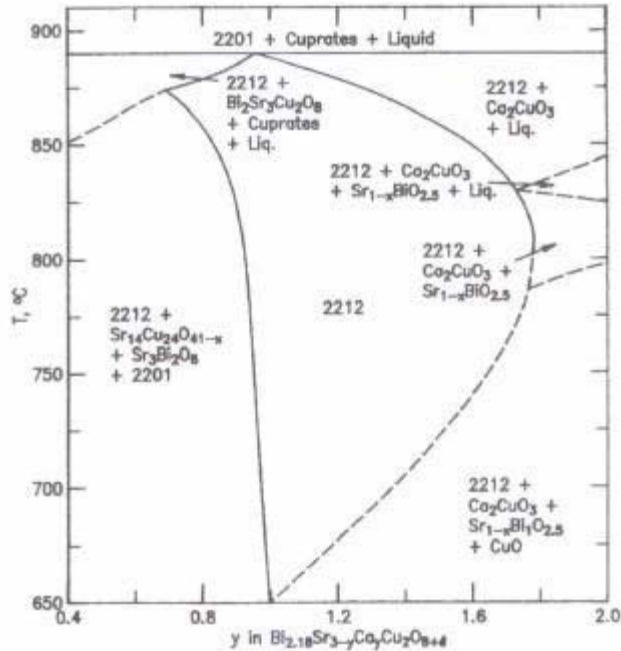
A última tabela pode ser usada para criar uma imagem tridimensional da região de cristalização da fase Bi-2212 dentro de um volume maior onde os eixos cartesianos são as frações molares do CuO, SrO, e do CaO [51]. As temperaturas de equilíbrio de fusão inicial são vinculadas as suas regiões, e as áreas poligonais sobre a superfície do volume de cristalização são criadas de acordo com a presença das fases secundárias em equilíbrio com a fase Bi-2212. A temperatura de fusão máxima é 889°C (sabe-se que acima de 900°C a fase Bi-2212 funde incongruentemente), e corresponde a temperatura de equilíbrio de fusão inicial para as fases Bi-2212, Bi-2310, 0x21 ( $x$  é a concentração da solução sólida de menor componente) e CaO. Dentro do volume, a fase Bi-2212 coexiste em equilíbrio com uma fase líquida. Nas arestas do volume a fase Bi-2212 está em equilíbrio com duas fases mais uma fase líquida. Nos vértices, ao invés de duas temos três fases em equilíbrio com a fase Bi-2212 e uma fase líquida. Em contrapartida, em cada face do poliedro existe apenas uma fase coexistindo com a fase Bi-2212 e uma fase líquida.





**Fig. 3.18.** Diferentes visões do campo de cristalização primário da fase Bi-2212 usando coordenadas ortogonais.

A figura 3.19 mostra outro diagrama de fase revelando a dependência da estequiometria com a temperatura para a composição  $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ . [51]. Nesta projeção, a fase Bi-2212 exibe uma extensa região de fase simples com quantidades variáveis de Ca, Sr, Bi e O. Da forma de uma meia-lua, a região de fase simples aproxima-se da sub-região rica em Sr quando a temperatura é aumentada. Quando as amostras ricas em Ca são tratadas a altas temperaturas ocorre a precipitação da fase  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  e de uma fase líquida. Por sua vez, o mesmo procedimento faz com que as amostras ricas em Sr formem, além de cupratos diversos, a fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_8$  e uma fase líquida.

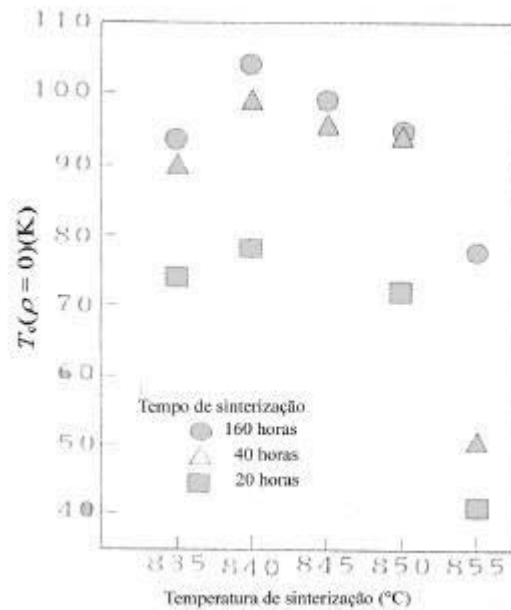


**Fig. 3.19.** Dependência da fase  $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$  com  $y$  variante em função da temperatura de sinterização. A fase Bi-2201 representa a fase supercondutora de Raveau [69].

Quando  $n = 3$ , para a composição  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{n+1-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ , dentre as várias possibilidades de composições existentes há a fase Bi-2223 ( $x = 2$ ). Esta fase é o terceiro membro ( $j = 3$ ) de uma série mais específica que cita apenas as fases mais estáveis dada por  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{j-1}\text{Cu}_j\text{O}_z$ , com temperatura crítica  $T_c$  em torno de 110 K. O primeiro e o segundo membro desta série são as já comentadas fases Bi-2201 e Bi-2212 com  $T_c = 20$  K e 85 K, respectivamente. Assim, o que observamos nesta última série é que a temperatura crítica  $T_c$  aumenta com o aumento do número de camadas de condução  $\text{CuO}_2$ .

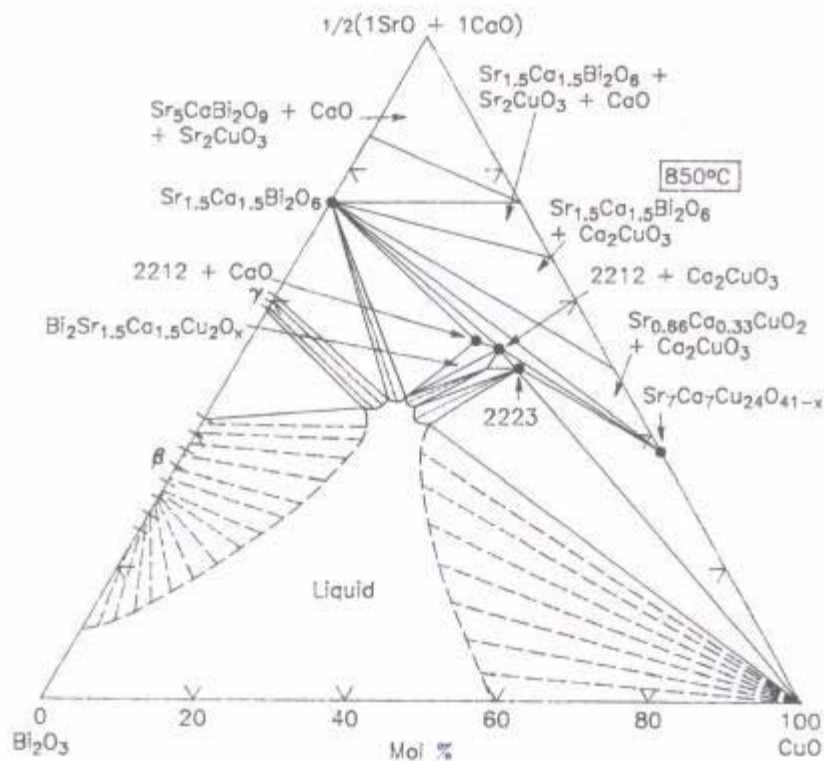
A fase Bi-2223 é drasticamente promovida e estabelecida pela substituição parcial de Pb por Bi (máximo de 25% de substituição) fazendo com que a temperatura crítica  $T_c$  destas amostras cresçam até 110 K [70]. A adição de chumbo faz com que a temperatura de fusão parcial  $T_{\text{pm}}$  decresça e possibilite a rápida difusão dos constituintes. Assim, os átomos de chumbo entram na fase Bi-2223 parcialmente fundida e que forma uma fase líquida, e se inserem na camada de BiO causando alteração no eixo  $b$ . Se a temperatura de sinterização for maior que a temperatura de fusão parcial teremos um rápido crescimento da fase Bi-2223 de uma fase parcialmente fundida em um curto intervalo de tempo. Porém o maior valor da temperatura crítica não é encontrado para altos valores de sinterização, mas sim por temperaturas de sinterização logo abaixo da temperatura de fusão parcial  $T_{\text{pm}} = 842^\circ\text{C}$ , em um longo intervalo de tempo que leva em consideração a pouca mobilidade dos íons (baixa taxa de difusão), como mostra a figura 3.20. Levando todos estes fatores em consideração podemos supor que o rápido crescimento da fase Bi-2223 causado pela alta

temperatura de sinterização destrói os caminhos da supercorrente intergranular e degrada o valor da temperatura crítica  $T_c$ .



**Fig. 3.20.** Temperatura de transição supercondutora  $T_c$  ( $\rho = 0$ ) para amostras sinterizadas em várias temperaturas para vários períodos de tempo.

A investigação do diagrama de fase para a estrutura Bi-2223 mostra que esta fase, da mesma forma que a fase Bi-2212, encontra-se entre várias pequenas regiões de equilíbrio com dois, três ou quatro componentes, como mostra a figura 3.21.

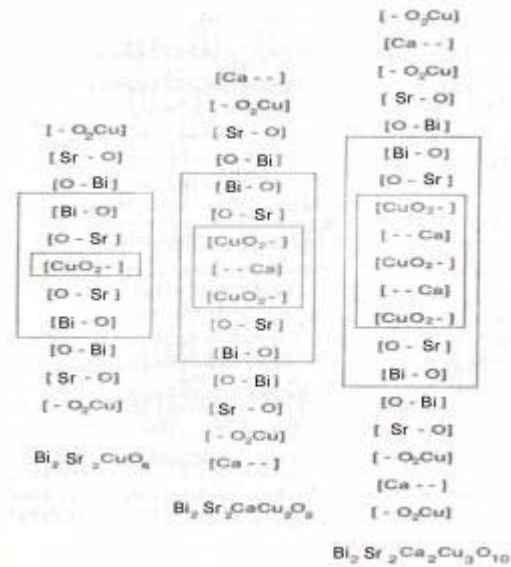


**Fig. 3.21.** Diagrama de fase quaternário (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1/2(SrO+CaO)-CuO) a 850°C a atmosfera ambiente demonstrando o equilíbrio entre as fases Bi-2212 e Bi-2223.

Assim, uma pequena deficiência de CuO e/ou Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante a precipitação da amostra de fase Bi-2223 resulta num decréscimo significativo do volume da fase Bi-2223. Por outro lado, excesso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuO resulta na formação de uma fase Bi-2223 em adição a fase CuO e a uma fase líquida. A fase Bi-2223 existe apenas quando a temperatura está acima de 840°C, e para 850°C a fase coexiste com a fase Bi-2212 e uma fase líquida de composição próxima à fase Bi-2201 rica em Ca. Entre 870°C e 900°C a fase Bi-2223 é encontrada apenas em pequenas quantidades.

Assim, em geral temos que os supercondutores baseados em Bi possuem três principais fases de equilíbrio da série Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>j-1</sub>Cu<sub>j</sub>O<sub>z</sub> que se diferenciam principalmente pelo número de camadas de condução, como pode ser visto na figura 3.22. Para  $j = 1$  temos a fase Bi-2201 com uma camada de condução e nele o cobre coordenado octaedricamente. A camada de condução CuO<sub>2</sub> (cobre no vértice e dois oxigênios no centro da aresta da camada) é isolada por duas camadas de ligação de SrO alinhadas (oxigênio nos vértices e estrôncio no centro da camada), e por sua vez estas são isoladas por duas camadas adicionais alinhadas de BiO, assemelhando-se a uma estrutura de um sanduíche. Depois das camadas adicionais de BiO, outras camadas de BiO são encontradas, porém com átomos em posições trocadas, isto é, se antes o Bi estava no vértice da camada e oxigênio no centro agora oxigênio está no vértice e o Bi no centro. A estrutura continua com o aparecimento agora de outra camada de ligação SrO e outra camada de condução, também com posições trocadas, e assim sucessivamente. Para  $j = 2$  temos a fase Bi-2212 com duas camadas [Cu

O<sub>2</sub> -] separadas uma da outra por uma camada de [- - Ca]. O espaçamento entre [Cu O<sub>2</sub> -] e [- - Ca] é de 1,66 Å que é menor que o espaçamento correspondente de 1,99 Å entre as camadas de [Cu O<sub>2</sub> -] e [- - Y] no Y:123. Em ambos os casos os íons de cobre têm uma coordenação piramidal com o oxigênio. O restante da estrutura é semelhante à estrutura da fase Bi-2201. O terceiro membro,  $j = 3$ , diferencia-se da fase Bi-2212 por possuir três camadas de condução separadas por duas camadas de [- - Ca]. Os dois íons de cobre das camadas mais externas da estrutura possuem coordenação piramidal, enquanto que o íon de cobre mais interno possui coordenação quadrada planar. Nesse composto o espaçamento entre [Cu O<sub>2</sub> -] e [- - Ca] é de aproximadamente 1,46 Å



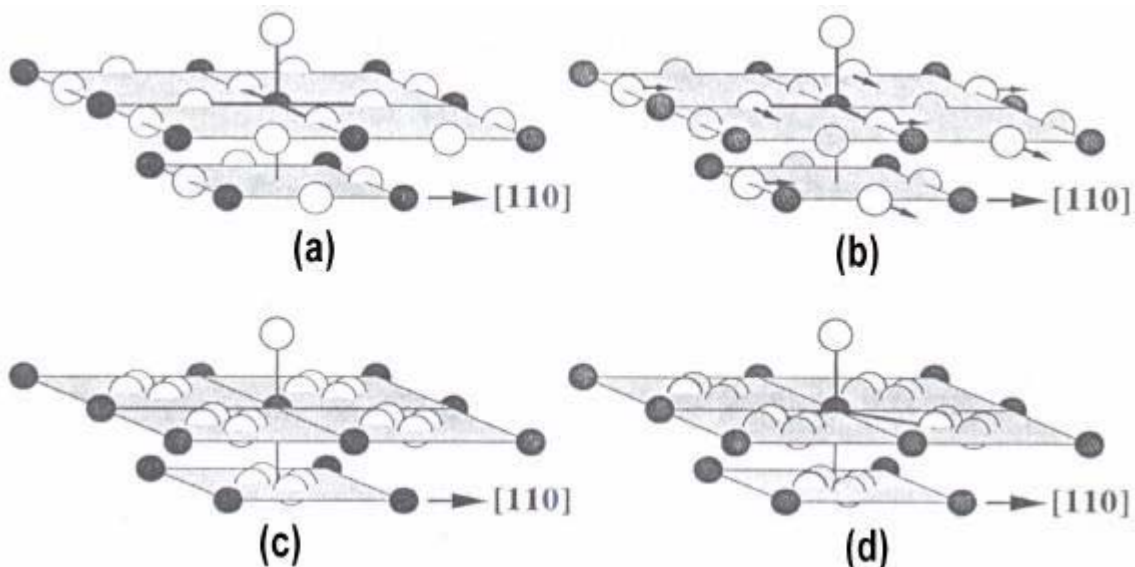
**Fig. 3.22.** Esquema das diversas camadas da série Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n</sub>Cu<sub>n+1</sub>O<sub>6+2n</sub> para  $n = 0, 1,$  e  $2$  (da esquerda para a direita).

Apesar da fase Bi-2201 ser considerada monoclinica, tanto a fase Bi-2212 como Bi-2223 podem ser interpretadas como fases ortorrômbicas, e conseqüentemente a estrutura apresenta anisotropia que varia com a ortorrômbicidade da amostra. A anisotropia é uma das principais dificuldades para o entendimento completo da supercondutividade nesse sistema. Materiais como o Bi-2212 apresentam um parâmetro de anisotropia  $\Gamma = m_c/m_{ab}$  alto, de forma que a massa eletrônica nos eixos  $a$  e  $b$  são próximas e bem menores que a massa eletrônica ao longo do eixo  $c^*$ . A anisotropia destes materiais pode ser observada através de várias medidas de caracterização. Uma dessas medidas é a medida da resistividade ao longo do eixo  $c$  e ao longo do plano  $ab$ . Medidas em cristais de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>y</sub> [71], por exemplo, mostraram que a resistividade elétrica ao longo do plano  $ab$  tem características metálicas semelhante ao encontrado em amostras policristalinas. Em

\* O parâmetro de anisotropia tem valores altos e isto magnifica as flutuações térmicas por um fator de  $\Gamma$ . A enorme redução do comprimento de coerência é um sinal do papel relevante das flutuações térmicas nestes materiais.

contrapartida, as medidas feitas ao longo do eixo  $c$  mostraram características semicondutoras com três ordens de grandeza maior que a resistividade no plano  $ab$ .

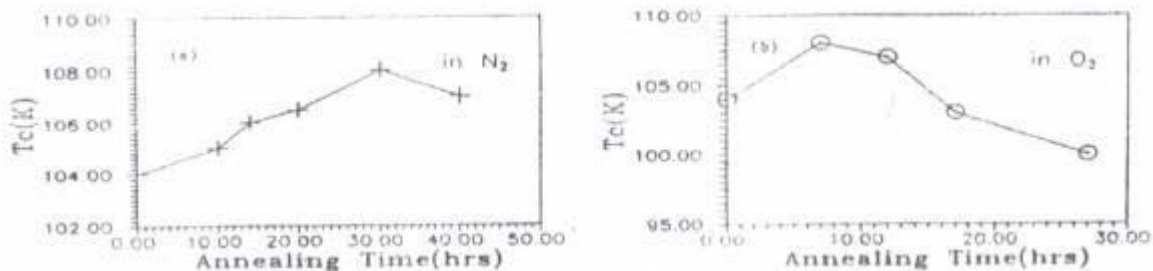
Em todas as estruturas dos supercondutores baseados em Bi os átomos de bismuto e oxigênio O(3) nas camadas adicionais BiO são deslocados de suas posições ideais sobre um eixo de rotação de tetra degenerado (“4-fold”), ao longo da direção  $[110]$  de uma célula pseudotetragonal. Os deslocamentos ocorrem de uma forma progressiva, resultando em uma formação de lacunas grandes o bastante para acomodar átomos de oxigênio extras e modulações incomensuráveis [72]. Medidas de microscopia eletrônica feita em cristais mostram uma superestrutura incomensurável ao longo da direção  $[110]$  provavelmente devido ao ordenamento da ligação curta Bi-O(3). Este ordenamento faz com que nenhuma simetria tetragonal consiga acomodar a estrutura por completo com parâmetros de rede usuais. Assim, há a necessidade da acomodação da estrutura por celas maiores e de menor simetria. O período de translação da modulação depende da substituição parcial e da quantidade de oxigênio, mas para composições particulares as estruturas conseguem ser convenientemente descritas em supercélulas grandes. Nestas superestruturas os átomos equivalentes de Bi e O(3) irão ser deslocados 0,3-0,4 Å de sua posição média em um modelo ordenado. Os sítios de Bi têm coordenação tetraédrica, típica de íons  $\text{Bi}^{3+}$ , e o único par de elétrons está localizado entre camadas sucessivas de BiO que são então apenas fracamente ligados. A assimetria da camada de BiO é provavelmente a razão para que não haja fases com camadas puras de BiO. Vários modelos para a acomodação dos átomos foram propostos. Alguns modelos propõem ainda que na camada de BiO tenha-se, além do  $\text{Bi}^{3+}$ , o  $\text{Bi}^{5+}$ [73]. A diferença entre o modelo que propõe apenas uma valência para o Bi e o modelo que propõe duas valências pode ser melhor visualizado na figura 3.23.



**Fig. 3.23.** Diferentes configurações para a camada de BiO. O modelo  $a$  e  $b$  foram propostos por von Schnering, têm simetria  $Amaa$  e representam a estrutura  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10-\delta}$  com  $\delta=0$  e  $2$ , respectivamente. O modelo  $c$  foi proposto por Bordet e têm simetria  $Fmmm$  com oxigênio desordenado no plano BiO. Esta é a estrutura média do modelo  $d$  que representa uma estrutura de simetria  $A2aa$ .

Além de possuírem uma estrutura diferente das outras camadas do óxido, as camadas de BiO sofrem transições de fase do tipo ordem-desordem [74] que acabam por alterar o modo com o Bi se localiza no plano e, por conseguinte, a temperatura  $T_c$  da amostra. Quando a temperatura está na faixa de 350°C a 500°C o íon de bismuto que inicialmente tinha dois íons de oxigênio mais próximos e outros dois íons mais distantes passa a ter quatro íons de oxigênio equidistantes a ele. Assim, se antes tínhamos duas ligações curtas de aproximadamente 2,2 Å de comprimento e duas ligações longas, depois da transição ordem-desordem teremos quatro oxigênios O(3) separados a uma distância aparente de 2,7 Å. Essa distância é apenas uma distância média que pode ser provada por uma simples soma de valências, e indica que o arranjo local correto é o do deslocamento do Bi e do O(3) de suas posições médias sobre o eixo de simetria [75].

Da mesma forma que para todos os supercondutores de alta temperatura, as propriedades dos óxidos baseados em bismuto dependem fortemente do tratamento térmico em que os reagentes iniciais foram submetidos. Amostras expostas a um tratamento térmico com pressão de oxigênio (atmosfera oxidante) ou nitrogênio (atmosfera redutora) têm uma temperatura crítica que cresce até um certo limite, e depois decresce [76], como mostra a figura 3.24. Isto se deve ao fato de que quando a amostra está em meio a  $O_2$  ( $N_2$ ) ela está oxidando-se (reduzindo-se) e logo se estará colocando (retirando) oxigênio da camada de  $CuO_2$  (BiO). Isto provoca um aumento na concentração de portadores de carga-elétrons (buracos) e aumenta  $T_c$  até que o estado inicial subdopado (“underdoped”) passe para um estado sobredopado (“overdoped”). Para o caso da atmosfera redutora, a retirada de oxigênio da camada de BiO (bloco do tipo “rocksalt”) equivale a colocar buracos, e que posteriormente serão transferidos do reservatório de cargas para o plano  $CuO_2$ . Assim, a concentração de buracos na camada de  $CuO_2$  cresce aumentando  $T_c$  até um certo limite. Para o caso da atmosfera oxidante, o aumento da quantidade de oxigênio é evidenciado pela alteração do comprimento da ligação Cu-O que passa de  $d_{Cu(1)-O(1)}=1,98$  Å e  $d_{Cu(2)-O(2)}=1,95$  Å para  $d_{Cu(1)-O(1)}=1,96$  Å e  $d_{Cu(2)-O(2)}=1,93$  Å.



**Fig. 3.24.** O efeito do tempo de tratamento térmico em meio oxidante ( $O_2$ ) e redutor ( $N_2$ ) na temperatura crítica  $T_c$ .

Experimentalmente, observa-se que a concentração de portadores de carga aumenta monotonicamente quando a pressão de sinterização aumenta, e isto ocorre em dois estágios. A temperatura crítica cresce até um limite (da região sub para sobredopada) e os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  permanecem inalterados, apesar do parâmetro  $c$  decrescer em um momento posterior [77]. Assim, o decrescimento de  $c$  e o aumento da concentração de portadores pode ser resultado da inserção de oxigênio extra nas bicamadas de BiO. Mas o intervalo em

que  $c$  permanece constante significa que  $O_2$  é inserido nas camadas de  $CuO$ , onde um átomo de oxigênio cria dois buracos. Além disso, a formação da fase Bi-2212 em meio a uma atmosfera oxidante faz com que, a pressões altas, surja uma fase Bi-2212 rica em Sr [78]. O aparecimento desta fase é reversível. Quando a pressão de sinterização de oxigênio é reduzida, o parâmetro  $c$  diminui devido ao acréscimo do número de íons de cobre na camada de  $CuO_2$  que acompanha uma forte distorção cooperativa de Jahn-Teller. Quando a pressão cai mais, surge outra fase resultado da decomposição do Bi-2212 em  $Bi_2Sr_2CaO_6 + Cu_2O + 1/2O_2$  e a amostra torna-se semicondutora. Por sua vez, a valência média dos íons de cobre cresce quando a pressão cresce acompanhada pela formação de vacâncias de  $Sr^{2+}$ .

A propriedades estruturais e eletromagnéticas das amostras também dependem se estas, no seu tratamento térmico, são resfriadas gradativamente no forno, ou são resfriadas rapidamente (“quenched”). A experiência [57] demonstra que a largura de transição supercondutora torna-se maior e a temperatura crítica  $T_c$  é desviada para valores menores quando as amostras são rapidamente resfriadas, ao invés de lentamente resfriadas no forno. A largura de transição supercondutora torna-se maior, pois ao invés de termos uma fase simples tetragonal, nas amostras resfriadas gradativamente no forno temos a existência de fases secundárias evidenciadas por picos não identificados nos raios-X. Os parâmetros de rede também sofrem alteração. Em relação a um processo em que a amostra é rapidamente resfriada, as amostras gradativamente resfriadas no forno têm parâmetros  $a$  e  $b$  maiores, porém parâmetro  $c$  menor. O aumento dos parâmetros de rede  $a$  e  $b$  rearranjam os íons de Bi e O na rede de forma a reduzir a repulsão entre as camadas de  $BiO$ , e conseqüentemente diminuir o parâmetro  $c$ . O próprio processo de resfriamento gradativo permite que átomos de oxigênio incorporem-se no material reduzindo o parâmetro  $c$ . A diminuição do parâmetro de rede  $c$  aumenta a interação atrativa entre planos  $CuO_2$  resultando numa maior densidade eletrônica e numa maior temperatura crítica supercondutora. Alguns pesquisadores ainda sugerem que uma temperatura crítica maior pode ser obtida se as amostras sinterizadas a uma temperatura próxima a sua temperatura de fusão (região de fusão parcial) forem rapidamente resfriadas em  $N_2$  [76]. No final o que se pode realmente concluir é que a influência do rápido resfriamento das amostras, nas propriedades supercondutoras das mesmas, ainda não é totalmente conhecida.

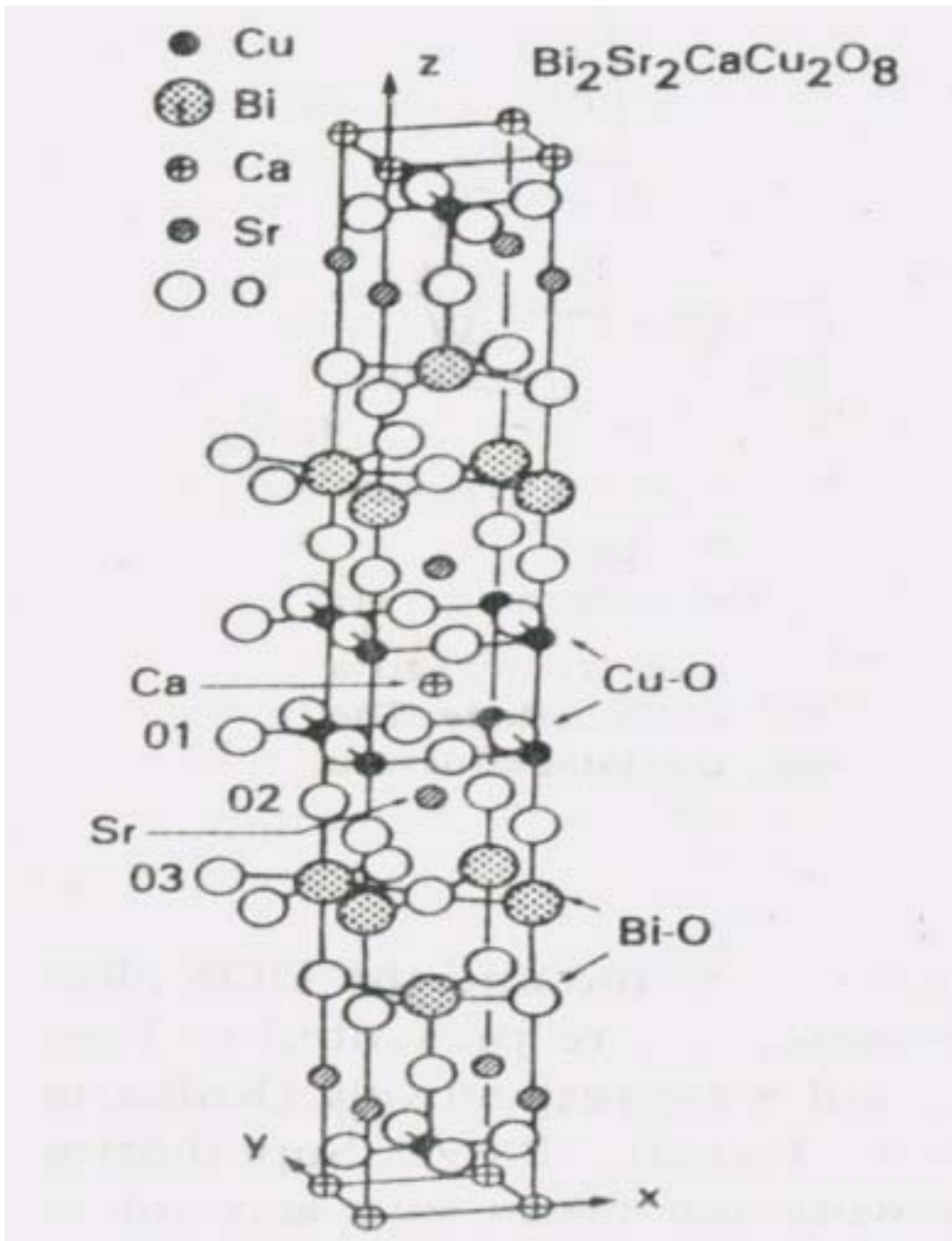
Além da dependência quanto à forma do tratamento térmico a que o material foi submetido, as propriedades supercondutoras do sistema  $BiSrCaCuO$  dependem, como todos os supercondutores, da presença ou não de impurezas magnéticas postas através da dopagem. É sabido que o valor da temperatura crítica em todos os cupratos supercondutores é afetada por dois fatores competidores: o acréscimo na concentração de portadores de carga que acrescenta  $T_c$  até um certo limite; e a quebra dos pares de Cooper devido às impurezas magnéticas [53]. A interação entre momentos magnéticos localizados e os pares de Cooper que estão em estado singleto destrói os pares de Cooper. É importante entender que este processo é acompanhado por uma mudança, espalhamento, na direção do spin, e este espalhamento dá a conservação do spin total. A redução da  $T_c$  e o concomitante decréscimo de  $H_{c2}$  permite uma medida direta da dependência do campo crítico com a temperatura. Tais medidas foram feitas com cupratos baseados em  $Tl-2201$  e  $Bi-2201$ . Observou-se que próximo de  $T_c$  as impurezas magnéticas conseguem ser tratadas como independentes e o espalhamento de inversão de spin conserva o spin total. Contudo, em baixas temperaturas (na região de  $T = 1$  K), devido à correlação dos momentos magnéticos a tendência do ordenamento dos momentos torna-se importante, e esta tendência frustra o



espalhamento do spin. Os pares de Cooper são menos destruídos, e isto leva a um grande acréscimo do valor de  $H_{c2}$  e, por sua vez, a uma curvatura positiva em  $H_{c2}$  versus T.

No Y:123, por exemplo, a dopagem com Zn, não magnético, aumenta a densidade de estados no nível de Fermi e causa o decréscimo da temperatura crítica  $T_c$  [79]. A substituição de Y por Gd, ou de Ba por Sr (até 25%) não provoca alteração na temperatura crítica de modo que o sítio terra-rara bem como a camada de ligação não está muito envolvida no processo de supercondutividade[80]. A troca de O por S também mantém a temperatura crítica  $T_c$  alta, porém isto aumenta a fração Meissner e faz com que a supercondutividade se torne um fenômeno volumétrico. Por sua vez, a troca de Cu por Fe, isto é, a dopagem com impurezas magnéticas fazem com que a temperatura crítica  $T_c$  decresça drasticamente e monotonicamente, visto que esta troca diminui diretamente o número de portadores na camada de condução. No sistema dopado com NiS, particularmente sob a forma  $YBa_2[(CuO)_{1-x}(NiS)_x]_3O_{4-\delta}$  [81], íons de S são inseridos no sistema Y:123 se os átomos de cobre são substituídos nas cadeias. O estado de oxidação dos átomos de S varia de 4+ a 6+ respectivamente para  $x = 0.01$  e  $x = 0.03$ . Em geral, se usam óxidos dos metais Ni, Fe, Zn e Co para dopar esse sistema. Nestes, temos que os íons de Ni e Zn substituem o íon de Cu na posição Cu(2), isto é, na camada de condução enquanto que o íon de Fe e Co substitui o íon de Cu(1) no reservatório de cargas [82]. No final, o que se observa é que diferentes dos supercondutores convencionais descritos pela teoria de Abrikosov-Gorkov [83] as impurezas que são magnéticas afetam muito menos as propriedades supercondutoras que as impurezas não-magnéticas.

No sistema BiSrCaCuO, da mesma forma que no sistema anterior, é de se esperar que a troca do íon  $Bi^{3+}$  por outro não influencie muito as propriedades supercondutoras. Porém experimentalmente já se observou que a substituição deste íon trivalente por algum lantanídeo (La, Pr ou Nd) diminui a temperatura crítica  $T_c$  [84] a medida em que a dopagem aumenta. Apesar do leve acréscimo inicial da concentração de portadores de carga provavelmente fruto da ocupação das impurezas em sítios diferentes, a concentração de portadores de carga decresce gradativamente quando se aumenta a dopagem e, conseqüentemente, a  $T_c$  acompanha esta tendência. O interessante é que em virtude dos íons substituintes terem raios iônicos maiores, os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  crescem, porém o parâmetro  $c$  diminui, o que poderia ajudar no acréscimo da temperatura crítica  $T_c$ . Também diferentemente do comportamento do Y:123, a dopagem por impurezas magnéticas e não-magnéticas parece ter o mesmo efeito destrutivo, sendo aproximadamente  $dT_c/dx = -800K$  tanto para Ni e Zn [85] como para o Fe e o Co [86]. Isto pode ser interpretado como uma prova de que o mecanismo de formação de pares de Cooper em cupratos supercondutores, e em especial em óxidos de bismuto, é muito diferente do mecanismo encontrado em supercondutores convencionais descritos por BCS.



**Fig 3.24.** Estrutura cristalina do Bi-2212 exaltando as camadas de condução  $\text{CuO}_2$  (o oxigênio na posição O1), as camadas de ligação  $\text{SrO}$  (o oxigênio na posição O2), as camadas adicionais  $\text{BiO}$  (oxigênio na posição O3) e a camada de separação Ca.

## CAPÍTULO 4

### *O Experimento: Síntese e Caracterização do Sistema Bi-2212 dopados com sulfetos 3d.*

#### 4.1-Técnicas de Preparação e Caracterização Utilizadas

##### 4.1.1- Síntese por Reação no Estado Sólido

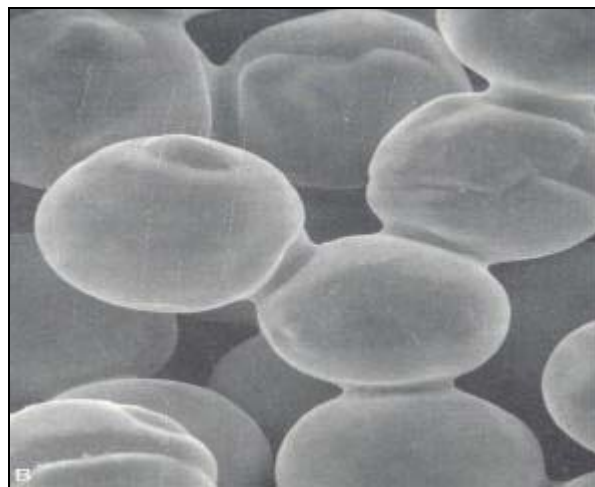
Provavelmente o método mais utilizado para a preparação de materiais cerâmicos na forma de sólidos policristalinos é a síntese por reação sólida, isto é, é a reação direta em estado sólido de uma mistura de materiais iniciais também em estado sólido. Estes materiais iniciais (reagentes) misturados estequiometricamente são submetidos a altas temperaturas com o objetivo de acelerar a reação, fazendo com que ela ocorra em uma taxa apreciável e, conseqüentemente, em tempo normal. A energia cinética necessária para que os íons migrem, por difusão, para os grãos vizinhos é fornecida pelo calor a que o material é exposto. A partir daí, o crescimento do produto, já formado nas interfaces\* em direção ao interior dos grãos torna-se cada vez mais difícil, já que os íons terão agora que atravessar todo o produto para chegar na parte não reagida do grão. Essa dificuldade, conseqüentemente, depende da espessura do produto formado e irá ser superada se, na formação da estrutura do material, ocorrer a formação de defeitos (vacâncias, intersticial e deslocamento de planos) que podem ser intrínsecos ou governados por impurezas [87].

Assim, quanto menor o tamanho e a distribuição do tamanho dos grãos mais eficiente será a reação. Os parâmetros importantes no processo de reação de estado sólido são, portanto, a granularidade dos reagentes, o tempo de reação e a temperatura de reação. Esta última deve ser controlada com o máximo cuidado já que através dela pode-se determinar não só a composição estequiométrica do produto final, com também sua fase cristalográfica.

No caso geral, a síntese por reação no estado sólido pode ser dividida em duas etapas: a calcinação e a sinterização. A calcinação ocorre se nos reagentes iniciais tivermos a presença de elementos que não são desejados no produto final, e logo precisam ser decompostos. Por sua vez a sinterização, segunda etapa da reação, é a grande responsável pela formação do produto final. O objetivo da sinterização é densificar os grãos eliminando a porosidade nos contatos entre eles. A consolidação e a densificação dos grãos ocorrem sem haver necessidade de alcançar a temperatura de fusão  $T_M$  de algum reagente. Na verdade, temperaturas de apenas  $0,5 T_M$  a  $0,8 T_M$  são necessárias. Neste processo, uma estreita ligação entre os grãos se forma onde as partículas se encontram e posteriormente migram de um grão para outro. Nesta estrutura, as partículas irão ser transportadas das superfícies esféricas convexas, onde o potencial químico e a concentração efetiva são maiores, para as superfícies esféricas côncavas [88].

---

\* A formação do produto desejado na interface dos grãos é chamada de nucleação. A taxa de nucleação aumenta quando há uma similaridade estrutural entre os reagentes, e quando há o crescimento do produto sobre a estrutura cristalina de algum reagente.



**Fig 4.1.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a união entre os grãos na forma de “pescoços”, por onde se transportam as partículas de um grão a outro.

Antes da calcinação, e entre a calcinação e a sinterização, geralmente pulveriza-se e pastilha-se as amostras. As amostras são pulverizadas com a ajuda do almofariz e do pistilo. Para melhor homogeneizá-lo, usa-se a acetona ou álcool em poucas gotas. Através da pulverização aumenta-se a área de superfície entre os reagentes. Logo depois pastilhadas e postas em altas temperaturas a área de contato aumenta, porém devido à porosidade do material não chega a ser igual à área de superfície dos grãos.

#### **4.1.2– Difratomia de Raios-X**

Quando estamos lidando com materiais sólidos não moleculares, da mesma forma que nos materiais moleculares, há a necessidade de caracterizá-los e, conseqüentemente, saber sua forma (tamanho, número e distribuição das partículas), sua estrutura cristalina, se há a presença de impurezas, e da estrutura de sua superfície. Uma das formas de se obter grande parte destas informações é através da difração de raios-X. Através da difração de raios-X podemos identificar a fase da amostra, analisar esta fase quantitativamente, obter precisamente os parâmetros de rede da cela unitária, e conseqüentemente determinar a estrutura cristalina, medir o tamanho das partículas, determinar a existência de defeitos ou desordem na estrutura, bem como encontrar ordem de pequeno alcance em sólidos não cristalinos.

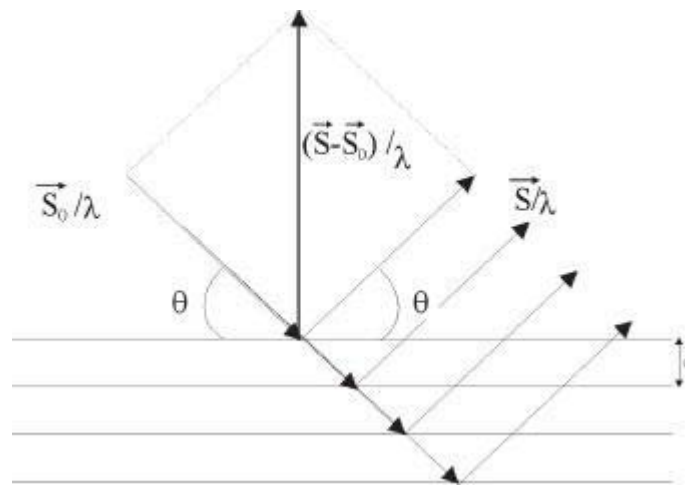
Os raios-X que são usados em quase todos os experimentos de difração utilizam um feixe monocromático. Este feixe monocromático é obtido a partir de um feixe de elétrons que após acelerados por uma diferença de potencial em torno de 30 kV alcança um alvo metálico, geralmente cobre. Os elétrons incidentes têm energia suficiente para ionizar alguns elétrons 1s do átomo do alvo, que consideraremos ser de cobre, de forma a ejetá-los.

Tendo sido agora criado uma vacância no nível 1s, elétrons de orbitais mais externos (2p ou 3p) ocupam este nível antes desocupado, e conseqüentemente emitem uma radiação que aparece sob a forma de raios-X [89]. Para o cobre, a transição 2p→1s, chamada  $K_{\alpha}$ , têm um comprimento de onda  $\lambda$  de 1.5418 Å, e a transição 3p→1s,  $K_{\beta}$ , comprimento de onda  $\lambda$  de 1.3922 Å. A transição  $K_{\alpha}$  é mais utilizada em experimentos de raios-X por ser mais freqüente e por ser mais intensa que a transição  $K_{\beta}$ . De fato, a transição  $K_{\alpha}$  é uma transição dupla ( $K_{\alpha 1} = 1.54051\text{Å}$  e  $K_{\alpha 2} = 1.54433\text{Å}$ ) devido à pequena diferença de energia entre os dois estados possíveis de spin do elétron 2p em relação ao elétron 1s. Obtido o feixe de raios-X, este é incidido sobre a superfície da amostra policristalina de forma que sua extensão espacial abranja um número considerável de cristais pequenos. Cada cristal pequeno é constituído de camadas ou planos que atuam com espelhos semitransparentes. Alguns dos raios-X que incidem nestes planos são refletidos em ângulos iguais aos ângulos de incidência e são dito obedecerem à lei de Bragg. O resto do feixe é transmitido para ser refletido em planos subseqüentes.

Quando a lei de Bragg é satisfeita

$$\frac{S - S_0}{\lambda} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = H_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (4.1)$$

os feixes refletidos estão em fase e interferem construtivamente, como mostra a figura 4.2.



**Fig 4.2.** Feixe incidente,  $S_0/\lambda$ , e feixes refletidos,  $S/\lambda$ , por várias camadas, de espaçamento  $d$ , e que satisfaz a lei de Bragg.

Em ângulos de incidência diferentes do ângulo de Bragg os feixes refletidos estão fora de fase e interferem destrutivamente. Como estamos lidando com amostras policristalinas temos um grande número de cristais pequenos. Estes cristais pequenos são aleatoriamente distribuídos de forma que as reflexões de Bragg de todos os planos das estruturas cobrem uma grande variedade angular. Assim, para que todas as reflexões sejam gravadas varia-se o ângulo entre o canhão de raios-X e o detector ( $2\theta$ ), varrendo toda a

extensão da amostra. O detector converte a intensidade dos raios-X difratados em pulsos elétricos. O número de pulsos elétricos por unidade de tempo é diretamente proporcional à intensidade de radiação, e é avaliado por um contador eletrônico. O resultado obtido vem na forma de um difratograma de raios-X, isto é, um gráfico de intensidade versus  $\theta$  onde cada pico de intensidade no espectro corresponde a um plano da estrutura que obedeceu a lei de Bragg e permitiu a interferência construtiva dos raios-X espalhados. Assim, cada fase cristalina possui seu próprio modelo de difração, e este consegue ser usado como uma assinatura para propósitos de identificação. É raro, mas não impossível, que duas amostras diferentes tenham modelos de difração idênticos. Quase sempre, dois materiais possuem uma ou duas linhas com valor igual de espaçamento  $d$ , mas como no modelo inteiro temos de 5 a 100 linhas observáveis, então os dois modelos parecem ser bem diferentes. No caso mais extremo, duas substâncias podem ter os mesmos parâmetros de cela unitária, isto é, o mesmo valor de espaçamento  $d$ , mas desde que diferentes elementos estão provavelmente presentes nos dois, suas intensidades são diferentes.

#### **4.1.3– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é o método mais utilizado para estudar as características microestruturais, bem como a morfologia da superfície das amostras através da magnificação delas em poucas vezes ou até 150.000 vezes o tamanho original [90]. O método consiste em acelerar elétrons contra a superfície da amostra a ser estudada. Estes elétrons são provenientes de um filamento catódico aquecido e que viajam em direção ao anodo após serem acelerados por uma diferença de potencial de 30 kV. Estes elétrons viajam através de uma coluna posta em vácuo onde passam por duas lentes objetivas e condensadoras que reduzem o tamanho do diâmetro do feixe. Assim, o propósito destas lentes é reduzir a área que o feixe atinge a amostra para alguns nanômetros (50 a 100 Å). A incidência destes elétrons na amostra resulta na emissão de elétrons secundários, de baixa energia, da superfície, que são coletados por um detector. A emissão desses elétrons é maior nas regiões de quinas e pontas mais agudas do que em superfícies suaves, pois é nas quinas e pontas que o feixe incide com maior sucesso nos átomos. O contraste das imagens é, portanto, obtido pela diferença de intensidade destas duas regiões, sendo esta proporcional ao número de elétrons secundários coletados. O feixe colimado de elétrons varre uma área retangular pré-selecionada  $A_S$  na superfície da amostra ao mesmo tempo em que um tubo de raios catódicos, ou um tubo de TV, coleta os sinais do detector projetando-os em forma de imagem numa tela de TV, em uma área fixa  $A_{CRT}$ . A magnificação da imagem é dada simplesmente por  $M = A_{CRT} / A_S$ . O limite de resolução da microscopia eletrônica de varredura é dado por aproximadamente 100 Å.

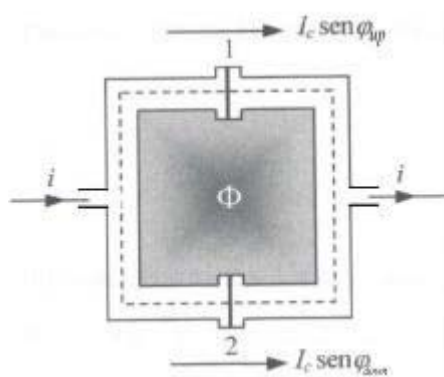
#### **4.1.4– Análise da Dispersão de Energia em Raios-X (EDX)**

A análise da dispersão de energia em raios-X é um método analítico sofisticado, uma espécie de espectroscopia, onde se utilizam as informações obtidas com os níveis atômicos de energia mais internos, em geral as linhas  $K$  e  $L$ . Quando uma determinada

amostra é bombardeada com elétrons de alta energia muita coisa pode acontecer inclusive a geração de raios-X. Estes raios-X são espectros de emissão característicos dos elementos presentes nas amostras, isto é, cada átomo tem sua própria assinatura espectral que pode ser facilmente identificada no espectro de dispersão. Variando as energias dos raios-X incidentes no material, várias linhas espectrais surgem. Estas linhas espectrais correspondem às transições de todos os átomos que constituem o composto. Por espalhar a energia (EDX) dos raios emitidos é possível identificar os elementos presentes. Estes raios-X emitidos pela amostra são analisados em um detector de fótons semicondutor resfriado criogenicamente. Os resultados são dispostos em um espectro de intensidade do sinal versus energia dos raios-X. Se um adequado processo de calibração for feito, uma análise quantitativa elementar consegue ser realizada. Porém na maioria das vezes o método tem mais caráter qualitativo do que quantitativo, sendo de grande precisão na identificação de, por exemplo, impurezas. Até o presente apenas espectros dos elementos mais pesados que o sódio, incluindo ele, pode ser determinado. Elementos mais leves não dão um espectro de raios-X adequado e, conseqüentemente, deve-se usar técnicas alternativas, como a espectroscopia de Auger e a espectroscopia eletrônica de energia perdida (EELS). Por último, deve-se lembrar que como são os elétrons mais internos, e não os elétrons de valência, que estão envolvidos na técnica (EDX), faz-se pouca diferença em que estado químico os átomos se encontram, não importando o tipo de ligação tão pouco o composto em que o átomo está presente.

#### 4.1.5– Magnetização *ac* e *dc*

As medidas de magnetização (momento magnético por unidade de volume) *ac* e *dc* das amostras foram obtidas com a ajuda de um magnetômetro comercial com sensor SQUID. Os SQUID's (*S*uperconducting *Q*Uantum *I*nterference *D*evice) são dispositivos formados por junções Josephson acopladas em um anel supercondutor fechado, como mostra a figura 4.3.



**Fig. 4.3.** Desenho de um SQUID com duas junções Josephson (up e down). As correntes passam por estas junções quando um fluxo magnético  $\Phi$  flui na parte interna do circuito.

Através dele deixa-se passar uma corrente  $I$  que é dividida em duas componentes. Estas duas componentes atravessam duas junções Josephson postas em paralelo. Como o fluxo magnético atravessa o interior do anel (área interna do SQUID) parte da corrente que percorre o caminho superior sofre uma diferença de fase ao passar pela junção, enquanto que da mesma forma a corrente que passa pelo caminho inferior sofre uma diferença de fase, diferente da primeira, ao passar pela junção inferior. O funcionamento do SQUID se baseia na diferença de fase que a corrente apresenta após atravessar o SQUID, ou seja, na interferência quântica ocorrida entre as partes da corrente que percorrem cada uma das duas junções Josephson. A variação da tensão nos terminais do SQUID é proporcional à variação de fluxo magnético que o atravessa. Assim, a tensão ou a corrente de saída é modulada em relação ao fluxo magnético interno. Esta modulação é feita em unidades de um quantum de fluxo magnético,  $\Phi_0$ . Um magnetômetro baseado neste tipo de dispositivo pode ter uma sensibilidade de até  $10^{-11}$  Gauss/Hz<sup>1/2</sup>, dependendo do nível de ruído característico do dispositivo aplicado, bem como medir variações de fluxo magnéticas muito pequenas (aproximadamente  $10^{-7}$  Gauss cm<sup>2</sup>). Nenhum outro tipo de instrumento é capaz de medir variações de campos magnéticos nesta ordem de grandeza.

Existem dois tipos de SQUID, o *dc* e o *rf* [91]. O SQUID *dc* é baseado em duas junções Josephson em paralelo. A diferença de fase entre as supercorrentes que passam as duas junções pode ser obtida calculando o fluxo através de um circuito fechado no interior do anel supercondutor, e usando a linha pontilhada da figura 4.3 como caminho de integração. Assim, ela irá ser relacionada com o fluxo por

$$\varphi_{up} - \varphi_{down} = 2\pi(n + \Phi/\Phi_0) \quad (4.2)$$

onde  $n$  é um inteiro. A corrente total  $i$  será a soma total das correntes Josephson das duas junções (veja equação 2.15). Se as junções forem iguais teremos que

$$i = 2I_C \cos\left(\frac{\varphi_{up} - \varphi_{down}}{2}\right) \sin\left(\frac{\varphi_{up} + \varphi_{down}}{2}\right) = 2I_C \cos\left(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \sin\left(\varphi_1 + \pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (4.3)$$

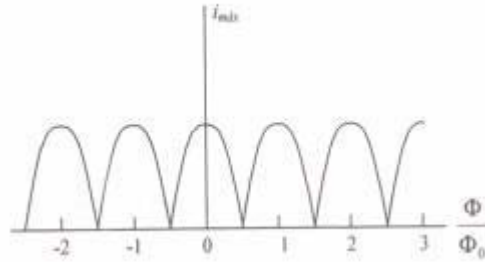
onde  $I_C$  é a corrente crítica característica das junções.

A corrente máxima que passa em um SQUID para um dado fluxo  $\Phi_0$  é dada por

$$i_{m\acute{a}x} = 2I_C \left| \cos\left(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \right| \quad (4.4)$$

e pode ser ilustrada pela figura 4.4.

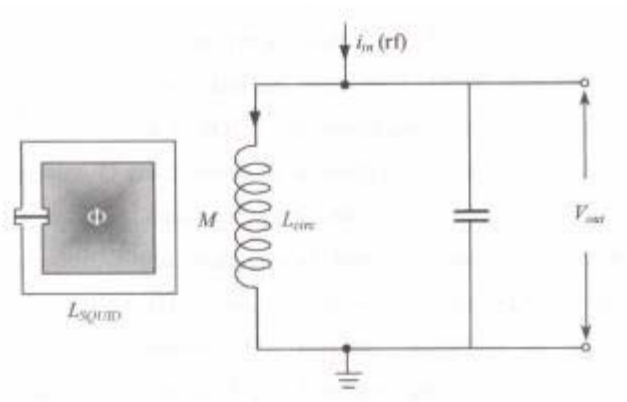




**Fig 4.4.** Ilustração do padrão de interferência para a corrente total máxima.

Esta corrente máxima é obtida de forma que a corrente que passa em cada ramo não exceda a corrente crítica da junção. Como se pode ver, a corrente máxima é uma corrente modulada que assume máximos em múltiplos inteiros de  $\Phi_0$  de uma forma similar ao padrão de interferência da luz quando esta passa através de duas fendas estreitas. Esta modulação permite medir fluxos magnéticos de pequenas frações de  $\Phi_0$ . No cálculo acima, desprezou-se a contribuição do fluxo devido às correntes de blindagem nos materiais supercondutores do dispositivo. Isto representa uma diferença considerável entre o fluxo externo jogado no circuito e o fluxo que é realmente encerrado pelo circuito. Porém, isto não influi na periodicidade da corrente, mas apenas na sua forma funcional  $i(\Phi)$ .

O SQUID *rf*, diferente do SQUID *dc*, utiliza apenas uma junção Josephson, como mostra a figura 4.5. O modo como este SQUID funciona é praticamente o mesmo do anterior só que agora o dispositivo deve ser usado com frequências muito altas, da ordem de 20 a 30 MHz, para que não haja um curto circuito na junção devido ao ramo supercondutor não interrompido. Esse monitoramento é feito por acoplar uma corrente *rf* no loop do SQUID através de uma bobina que faz parte do circuito. É possível mostrar que a magnitude da perda *rf* do circuito ressonante devido ao seu acoplamento ao circuito depende periodicamente do fluxo *dc* englobado pelo loop, com um período  $\Phi_0$ . Assim, o fator de qualidade *Q* do circuito, e, portanto a tensão em seus terminais, é igualmente modulada. A voltagem *rf* é detectada para dar a leitura de saída, dependente do fluxo, do dispositivo. Neste ponto, o dispositivo opera da mesma forma que o SQUID *dc*, isto é, uma modulação de campo usual irá ser incluída então que este consegue ser operado em um loop de fluxo magnético preso.



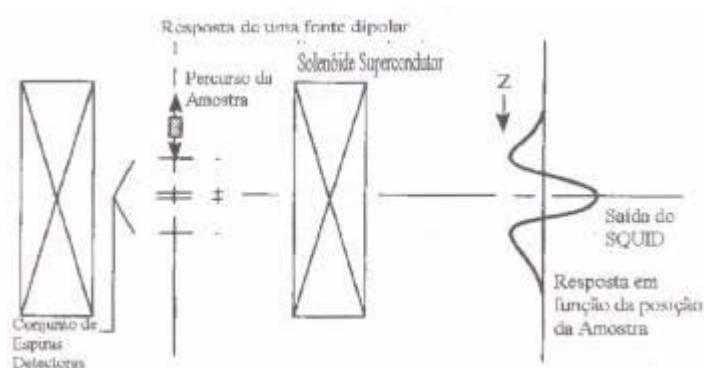
**Fig 4.5.** Desenho esquemático de um SQUID com apenas uma junção (SQUID *rf*) acoplado indutivamente a um circuito ressonante.

O SQUID *rf* é um dispositivo utilizado em muitos sistemas de detecção. Um deles, o equipamento comercial MPMS-5S da Quantum Design, utiliza-se da segunda derivada espacial da densidade de fluxo magnético que passa pelas espiras de detecção para medir a magnetização (ou mesmo a susceptibilidade magnética  $\chi = M/H$  *ac* e *dc*) das amostras em função do tempo, da temperatura, do campo magnético e da frequência do campo *ac*. A faixa de temperatura varrida pelo sistema é de 1,7 a 400 K. O campo magnético estático é produzido por um magneto supercondutor, e chega até 50 kOe. A frequência de excitação do campo *ac* varia entre  $5 \times 10^{-4}$  a 1.512 Hz em um campo aplicado de até 100 G. Este campo é produzido por uma corrente alternada passando através de uma espira de cobre disposta entre o magneto supercondutor e o conjunto de espiras de detecção do sistema (chamado de gradiômetro), e concêntrica a ambos.

Para entender o funcionamento deste sistema, considere um gradiômetro numa configuração de primeira ordem, isto é, com apenas duas espiras. Estas duas espiras têm áreas iguais em planos paralelos, e são separadas por uma certa distância. Estas espiras são enroladas de forma que as correntes que passam por elas andam em sentidos contrários. Consequentemente, na presença de uma densidade de fluxo magnético uniforme  $B$  o SQUID acoplado ao gradiômetro irá ler um fluxo magnético nulo. Assim, se a amostra é introduzida em uma das espiras, a leitura do SQUID fornecerá uma tensão proporcional ao momento magnético da amostra. Por sua vez, o gradiômetro de segunda ordem é disposto, ao invés de duas, de quatro espiras coaxiais onde as duas do centro são enroladas de forma que as correntes passem em um sentido igual, mas contrário ao sentido disposto nas espiras das extremidades. Nesta configuração, tanto a densidade de fluxo magnético  $B$  quanto a sua primeira derivada são eliminados. Logo, o SQUID só irá receber algum sinal se houver variação da posição da amostra através do gradiômetro. O momento magnético da amostra irá ser, então, proporcional a integral do sinal do SQUID na extensão da varredura. Esta configuração, consequentemente, permite uma medida mais precisa, e diminui bastante a influência de fontes magnéticas externas.

O processo para medir a magnetização da amostra é feito pondo-se esta em uma posição inicial, geralmente abaixo das espiras de detecção e a uma distância de forma que o momento magnético da amostra não perturbe a uniformidade do fluxo através do

gradiômetro, e então a levantando através das espiras (quando o sistema está pronto para a aquisição), enquanto é medida a tensão de saída no sensor SQUID. Todo este processo é chamado de varredura da amostra. O sinal do SQUID em cada ponto da varredura é lido várias vezes e várias varreduras podem ser feitas para aumentar a resolução da medida. A figura 4.6 mostra um gradiômetro que mede apenas a componente longitudinal, paralela ao campo aplicado, do momento magnético da amostra sendo a componente transversal desprezível. Acaso não seja desprezível, deve-se usar gradiômetros especiais capazes de fazer tal medida.



**Fig 4.6.** Desenho esquemático mostrando do lado esquerdo o modo de se obter uma medida da amostra. Estas amostras são representadas por um pequeno quadrado escuro que percorre o caminho indicado, entre as espiras de detecção (gradiômetro). Todo o aparato é envolto em um solenóide supercondutor. À direita mostra-se a resposta do SQUID em função da posição da amostra. (Figura obtida do manual de operação do magnetômetro MPMS2 da Quantum Design).

## 4.2-Procedimento Experimental

### 4.2.1-Preparação das Amostras do Sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopadas com CuS ou NiS.

Amostras, com composição  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  onde M= Ni ou Cu, e  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.1$ , foram preparadas usando o método usual de reação de estado sólido. Inicialmente, foi feita uma secagem dos compostos precursores (reagentes): óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), sulfeto de cobre ( $\text{CuS}$ )\* ou sulfeto de níquel ( $\text{NiS}$ )\*. Os pós, com 99,99% de

\* É conhecido que  $\text{CuS}$  é na verdade  $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}_2)\text{S}$ . Isto significa que um sulfeto de cobre<sup>(I,II)</sup> contém  $\text{Cu}^{\text{I}}$  que é tetraédricamente coordenado por S e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  que é trigonal planar com S. Quando aquecido acima de  $200^\circ\text{C}$  ( $\Delta\text{G}$

pureza, foram secados a uma temperatura de 200°C durante seis horas em uma estufa. Logo após, foram postos à temperatura ambiente e pesados em uma balança analítica de precisão de forma a obedecer a estequiometria desejada. As amostras dopadas com CuS tiveram como a massa dos reagentes os valores dados pela tabela 4.1:

	$x = 0.00$	$x = 0.01$	$x = 0.05$	$x = 0.10$
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	278,020 mg	278,000 mg	277,600 mg	276,500 mg
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	176,180 mg	176,000 mg	175,790 mg	175,269 mg
<b>CaO</b>	25,490 mg	25,530 mg	25,450 mg	25,360 mg
<b>CuO</b>	90,403 mg	89,620 mg	85,740 mg	80,940 mg
<b>CuS</b>	-	1,088 mg	5,424 mg	10,809 mg

**Tabela 4.1.** Massa de cada reagente para as amostras dopadas com CuS e para a amostra pura a forma de pastilhas de aproximadamente 570 mg.

Da mesma forma, as massas dos reagentes para as amostras dopadas com NiS são dadas por:

	$x = 0.00$	$x = 0.01$	$x = 0.05$	$x = 0.10$
<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	399,958 mg	400,114 mg	399,722 mg	399,282 mg
<b>SrCO<sub>3</sub></b>	253,452 mg	253,520 mg	253,271 mg	252,993 mg
<b>CaO</b>	36,669 mg	36,689 mg	36,653 mg	36,613 mg
<b>CuO</b>	130,052 mg	128,794 mg	123,469 mg	116,842 mg
<b>NiS</b>	-	1,485 mg	7,416 mg	14,816 mg

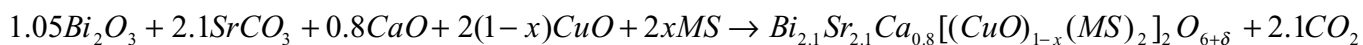
**Tabela 4.2.** Massa de cada reagente para as amostras dopadas com NiS e para a amostra pura na forma de pastilhas de aproximadamente 820 mg.

Como pode ser notada nas tabelas acima, as amostras de Bi-2212 dopadas com CuS foram feitas para que o composto tivesse massa total de aproximadamente 570 mg. Para estas amostras, a massa necessária do sulfeto de cobre é muito pequena dificultando um pouco sua pesagem. Para que não passássemos por este mesmo problema, as amostras de Bi-2212 dopadas com NiS, obtidas na seqüência, foram feitas para que sua massa total fosse maior, e dada por aproximadamente 820 mg. Tanto nas amostras dopadas com NiS quanto com CuS as massas não têm um valor fixo, pois o excesso corresponde ao CO<sub>2</sub> liberado nas reações. Assim, as reações que processam a formação destes compostos são dadas por:

---

= 53.2KJ), o CuS funde. Acima de 400°C, o CuS decompõem-se em Cu<sub>2</sub>S, este com temperatura de fusão de T = 1127°C [92].

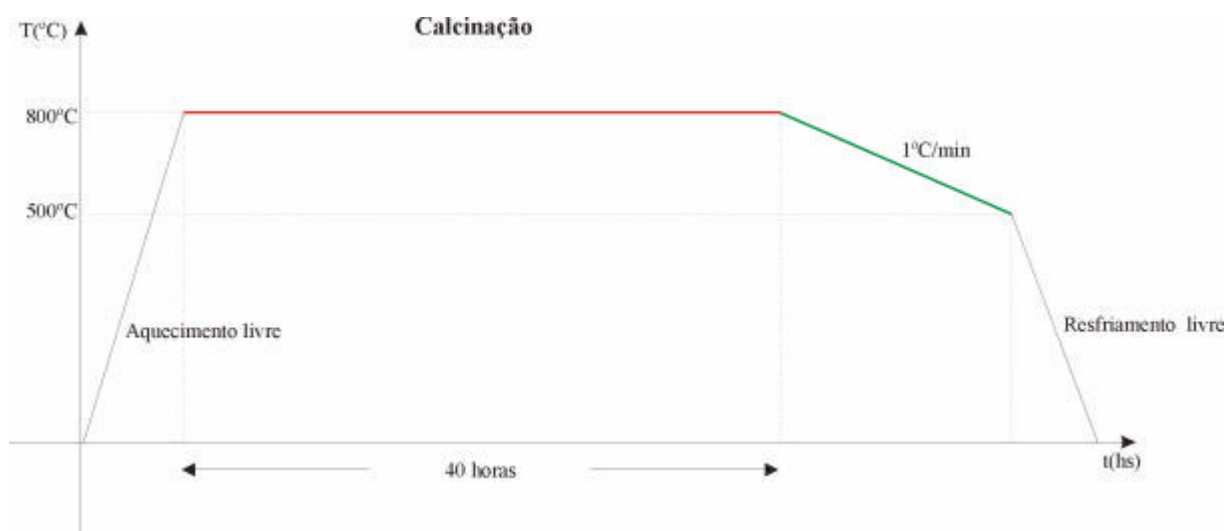
\*\* O sulfeto de níquel (NiS) é uma estrutura hexagonal que exibe uma transição de fase quando a temperatura e a pressão é aumentada [93]. NiS passa de um estado semicondutor antiferromagnético a baixas temperaturas para um estado metálico paramagnético de Pauli a altas temperaturas. A temperatura de transição é em torno de 285 K. Uma pressão aplicada em torno de 20 Gpa suprime a fase antiferromagnética. Sparks e Komoto [94] apontaram que a transição para o estado antiferromagnético é acompanhada por um acréscimo de 2% no volume devido a expansão da rede.



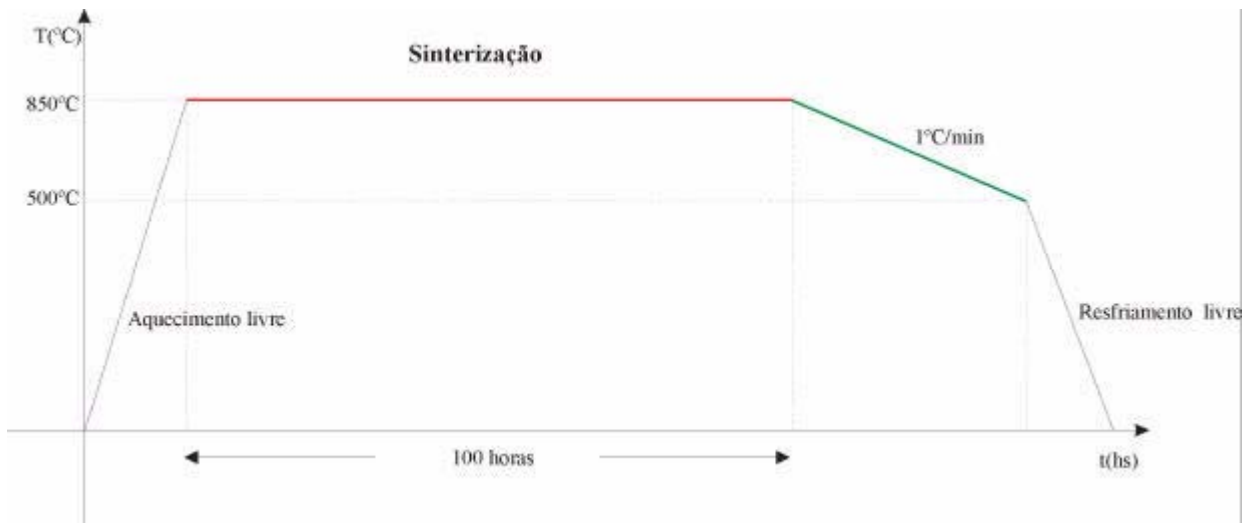
onde  $M = \text{Cu}$  ou  $\text{Ni}$ , e  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.1$ .

Depois de pesados, os reagentes foram misturados e pulverizados com a ajuda de um almofariz de ágata e de um pistilo, durante vários minutos, para assegurar a homogeneidade do pó resultante. Para aumentar ainda mais o contato entre os reagentes, e facilitar a difusão de íons entre os grãos, colocou-se um pouco de acetona no pó ainda presente no almofariz. Depois da pulverização e, conseqüentemente, da homogeneização do pó, as amostras resultantes foram colocadas na estufa a  $200^\circ\text{C}$  por 6 horas a fim de retirar a umidade absorvida durante o último processo. Ao final das seis horas a amostra foi retirada da estufa. Uma vez à temperatura ambiente, a mistura de pós foi prensada em forma de pastilhas cilíndricas a  $2 \text{ ton/cm}^2$  e colocadas em cadinhos limpos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A partir daí iniciou-se o devido tratamento térmico.

O tratamento térmico utilizado nas amostras pode ser dividido em duas etapas: a calcinação e a sinterização. Na calcinação, as pastilhas presentes cada uma em um cadinho foram colocadas em um forno programável e controlável a uma temperatura de  $800^\circ\text{C}$  por 40 horas em atmosfera ambiente. Acabado este intervalo, a temperatura foi decrescida gradativamente a uma taxa de  $1^\circ\text{C}$  por minuto até chegar a  $500^\circ\text{C}$ . Logo após, deixou-se esfriar até a temperatura ambiente. Chegando a temperatura ambiente, as amostras foram novamente pulverizadas e pastilhadas, com o intuito de aumentar a área de contato entre os grãos, e colocadas novamente no forno para que iniciasse o segundo tratamento térmico, a sinterização. A sinterização foi feita no mesmo forno, a uma temperatura de  $850^\circ\text{C}$  durante 100 horas também em uma atmosfera ambiente, depois baixando para  $500^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $1^\circ\text{C}$  por minuto e em seguida abaixando até a temperatura ambiente. A oxigenação das amostras é feita quando estas são lentamente resfriadas de  $850^\circ\text{C}$  para  $500^\circ\text{C}$ . Obviamente, não colocamos na mesma “fornada” amostras de Bi-2212 dopadas com CuS com as dopadas com NiS. Todo o processo térmico pode ser mais bem visualizado nos diagramas abaixo, para a calcinação, figura 4.7, e sinterização, figura 4.8:



**Fig 4.7** Processo de calcinação. Na parte vermelha há a maior taxa de difusão de íons, enquanto na parte verde o lento resfriamento é responsável pela oxigenação das amostras.



**Fig 4.8** Processo de sinterização. Na parte vermelha a alta temperatura proporciona maior energia cinética para as partículas que acabam por difundir mais. Na parte verde há a oxigenação das amostras.

#### 4.2.2- Caracterização das Amostras do Sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dopadas com CuS ou NiS: Técnicas de Medidas Utilizadas.

##### 4.2.2.1- Difração de Raios-X

Depois do tratamento térmico todas as amostras foram analisadas por difração de raios-X a temperatura ambiente usando-se um difratômetro D5000 da Siemens com radiação  $K_\alpha$  com cobre como alvo ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). O ângulo  $2\theta$  entre o feixe de raios X incidente e o detector foi varrido de  $10$  a  $60^\circ$  com uma resolução de  $0.01^\circ$  e tempo de aquisição de 2s por ponto.

##### 4.2.2.2- Magnetização *ac* e *dc*.

As medidas de magnetização *ac* e *dc* utilizadas neste trabalho foram realizadas em um magnetômetro comercial com sensor SQUID (dispositivo supercondutor de interferência quântica) produzido pela Quantum Design (modelo MPMS-5S). Nas amostras dopadas com CuS, realizou-se medidas de magnetização *ac* em um intervalo de temperatura de 5 a 300 K, a uma frequência de 31 Hz e em um campo aplicado de 0.1 Oe. Nas amostras dopadas com NiS a magnetização *dc* das amostras foi medida resfriando-as

em campo nulo (ZFC) e resfriando-as em campo presente (FC). O intervalo de temperatura foi também de 5 a 300 K e o campo magnético *dc* aplicado foi de 5 Oe.

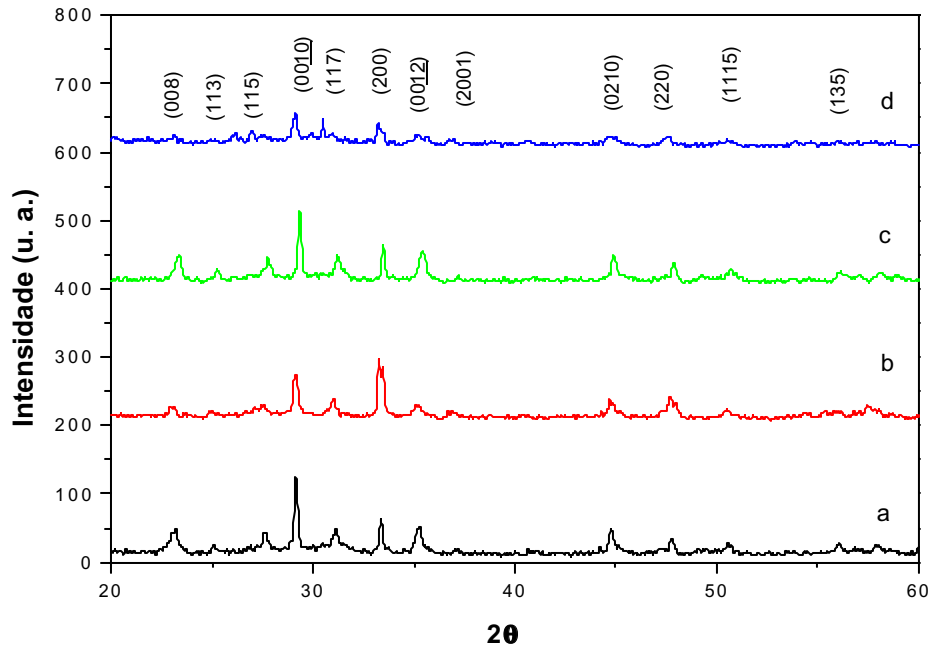
#### **4.2.2.3-Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise de Raios-X por Dispersão de Energia (EDX)**

As amostras dopadas com CuS foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Leico-Cambridge modelo Stereoscan 440. As mesmas amostras foram analisadas com a ajuda de espectros obtidos em um aparelho de EDX (análise de raios-X por dispersão de energia) modelo da Oxford, com detector PENTAFET com janela de berílio e uma resolução de 128 eV. Foi utilizada para a aceleração dos elétrons uma potência de 20 kW e um tempo de exposição de 100 s. A corrente do feixe foi de 200 pA.

### **4.3-Resultados Experimentais e Discussão.**

#### **4.3.1-Estrutura dos compostos $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$ onde M= Ni ou Cu.**

Os espectros de difração de raios-X para as amostras com composição estequiométrica dada por  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  são mostrados na figura 4.9. As amostras *a*, *b*, *c* e *d* diferenciam-se por ter a substituição dada pelo valor de  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ , respectivamente.



**Fig. 4.9.** Espectro de raios-X da série  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  para  $x = 0$  (a),  $x = 0.01$  (b),  $x = 0.05$  (c),  $x = 0.10$  (d).

Associado a cada pico de difração, colocamos os índices de Miller correspondentes de modo a evidenciar os planos que obedecem à lei de Bragg. Os valores destes índices de Miller são obtidos de uma forma simples. Sabemos que para uma estrutura ortorrômbica temos a relação

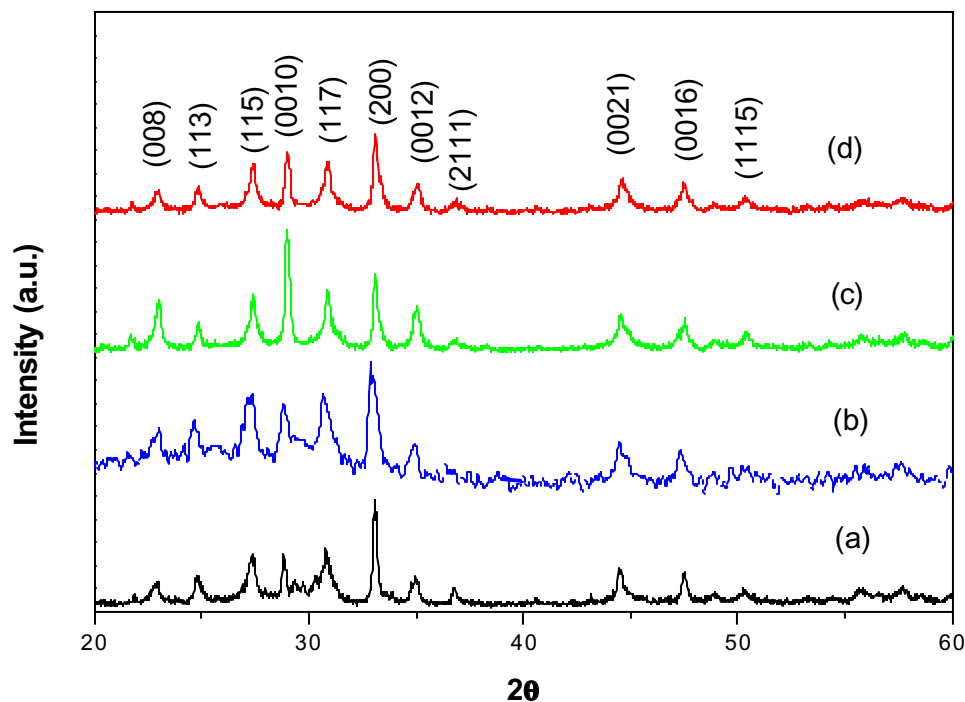
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.5)$$

onde  $d$  é a distância entre os planos,  $a, b$  e  $c$  são os parâmetros de rede e  $hkl$  os respectivos índices de Miller. Assim, para cada valor de ângulo  $2\theta$  obtido no espectro, tiramos o valor da distância  $d$  entre os planos (veja a expressão 4.1). Usando o software existente no difratômetro (JCPDS) podemos comparar o espectro obtido com vários outros espectros gravados no arquivo. Aquele espectro mais semelhante ao espectro da nossa amostra terá parâmetros de rede também aproximadamente semelhante. Repetimos este processo para vários picos de difração e obtemos um valor médio dos parâmetros de rede da nossa amostra. Como estamos lidando com uma estrutura ortorrômbica, não há multiplicidade nos índices de Miller, isto é, não há dois conjuntos de valores de índices de Miller que darão a mesma distância interatômica. Assim, finalmente, obtemos os valores dos índices de Miller.



Na figura 4.9, todos os picos encontrados são de fina largura de modo que se espera que estas amostras sejam de fase única. Também, todos os espectros apresentam uma estrutura cristalina semelhante à dos supercondutores da série Bi-2212, e assim, não apresentam reflexões devido às fases supercondutoras Bi-2201 ou Bi-2223. Por ter apenas uma fase simples e não conter impurezas, todos os picos podem ser indexados em uma cela unitária ortorrômbica correspondente a uma fase simples da série Bi-2212. A fase Bi-2223, por exemplo, têm o pico de difração de maior intensidade dado pelo ângulo  $2\theta = 29^\circ$ , e referindo-se ao plano  $(00\bar{1}2)$ , o que não corresponde aos espectros acima. Em contrapartida, os planos dados pelos índices de Miller  $(008)$ ,  $(00\bar{1}0)$ ,  $(200)$  e  $(00\bar{1}2)$  são bastante evidenciados, e em qualquer referência eles são citados como os picos principais da fase Bi-2212. Além do mais, os picos  $(00\bar{1}0)$  e  $(200)$ , sendo evidenciados, é uma medida precisa da forte anisotropia da amostra referente à fase Bi-2212. Quanto à fase Bi-2201, esta tem muitos picos associados aos ângulos  $2\theta$  próximos de  $20^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $60^\circ$ , o que não aparece nos espectros das nossas amostras. É sabido atualmente que tal fase poderia ter sido formada se as amostras fossem obtidas em um tratamento térmico em atmosfera oxidante, ao invés da atmosfera ambiente.

Da mesma forma que nas amostras dopadas com CuS, as amostras de composição estequiométrica dada por  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  isto é, da fase Bi-2212 dopadas com NiS, foram analisadas estruturalmente através da difração de raios-X, como pode ser observado na figura 4.10:

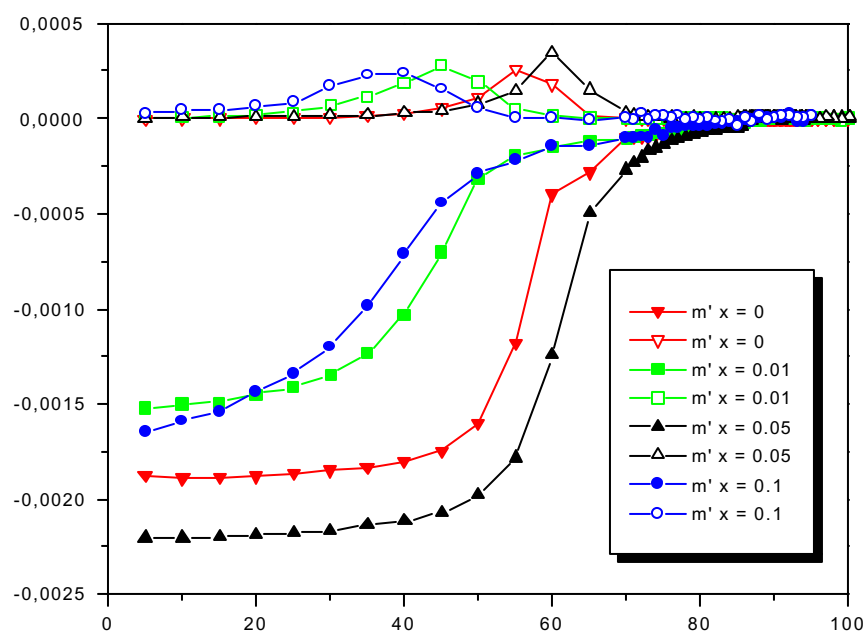


**Fig. 4.10.** Espectros de difração de raios-x da série  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  para  $x = 0$  (a),  $x = 0.01$  (b),  $x = 0.05$  (c),  $x = 0.10$  (d).

Nelas, também não foram detectadas, pelos mesmos motivos, fases de impurezas, tão pouco as fases das outras séries Bi-2201 e Bi-2223. Assim, os espectros de raios-X mostraram que todas as amostras têm uma estrutura cristalina típica dos supercondutores Bi-2212. Apesar do espectro da amostra  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  com  $x = 0.01$  aparecer não tão suave como os outros espectros, todas as amostras são livre de qualquer outra fase de impureza, ou mesmo da fase não reagida de NiS. Isto leva a crer que NiS acaba por ser inserido na rede cristalina do Bi-2212. Assim, todos os picos foram identificados e indexados como sendo pertencente à série Bi-2212 de fase pura.

#### 4.3.2-Magnetização *ac* e *dc* das amostras $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$

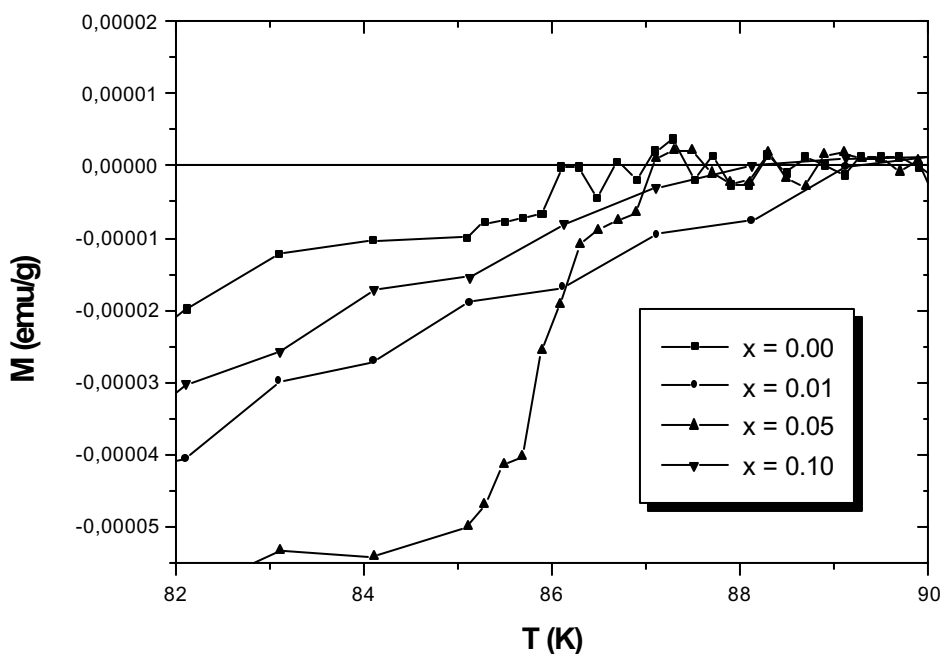
A dependência da magnetização *ac* com a temperatura para as amostras dopadas com CuS no intervalo de temperatura de 5 a 300 K é dada pela figura 4.11:



**Fig. 4.11.** Medidas de magnetização *ac* em função da temperatura da série  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$

Todas as amostras apresentaram transição supercondutora na faixa de 85 a 90 K. Isto mostra que não há nenhuma transição em 110 K e 10 K, correspondente às fases Bi-

2223 e Bi-2201 e sugere, da mesma forma que nos espectros de raios-X, que as amostras podem ser caracterizadas como sendo fases puras do sistema Bi-2212. Uma transição diamagnética de volume (saturada) abaixo da temperatura de transição  $T_c$  é claramente observável em todas as amostras. Estas observações é uma clara evidência da estabilização da fase supercondutora Bi-2212 também nas amostras dopadas com CuS. Uma visão detalhada da região de transição mostra que todas as amostras dopadas com CuS apresentam temperatura de transição supercondutora  $T_c$  maior do que na fase pura ( $x = 0.00$ ).



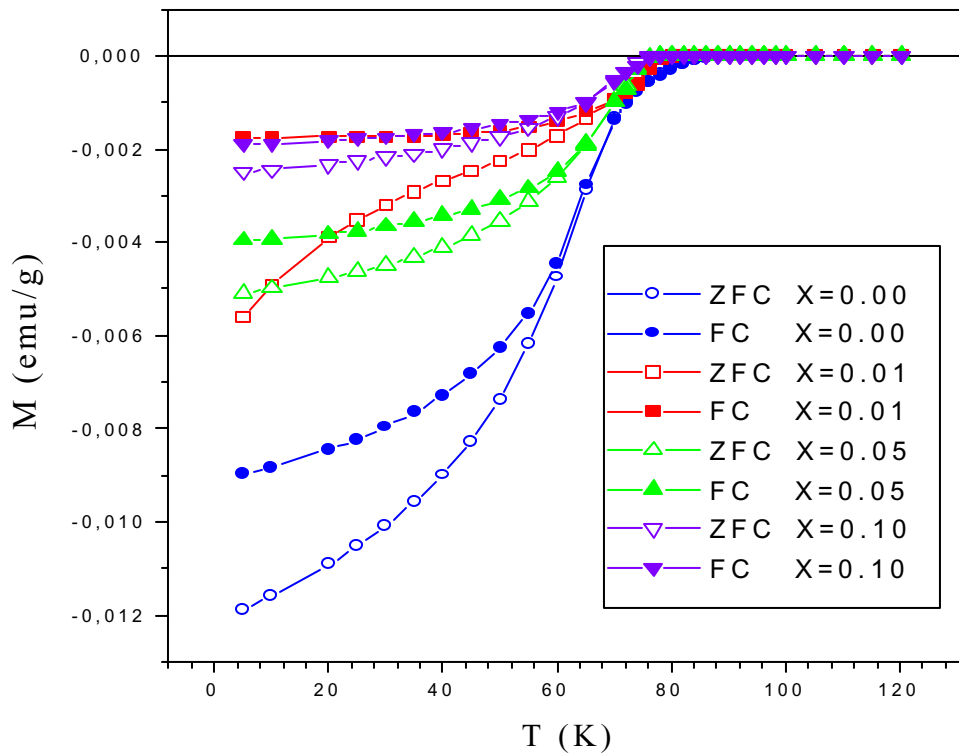
**Fig. 4.12.** Visão detalhada da região de transição supercondutora da série  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$

A temperatura de transição supercondutora, definida com o início da transição diamagnética, para as amostras do sistema  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  para diferentes valores de dopagem (valor de  $x$ ) foram obtidas através da curva de magnetização  $ac$  em função da temperatura e são dadas na tabela 4.3:

Dopagem das amostras	$T_c$ (K)
$x = 0.00$	86.1
$x = 0.01$	89.1
$x = 0.05$	87.1
$x = 0.10$	88.1

**Tabela 4.3.** Dependência da temperatura crítica  $T_c$  a dopagem das amostras.

A dependência da magnetização  $dc$  com a temperatura para processos em que o campo magnético aplicado é nulo (ZFC) ou o campo é não-nulo (FC) foi obtido para as amostras com composição estequiométrica dada por  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  onde  $x = 0.00, 0.01, 0.05$  e  $0.1$ , e é mostrada na figura 4.13.

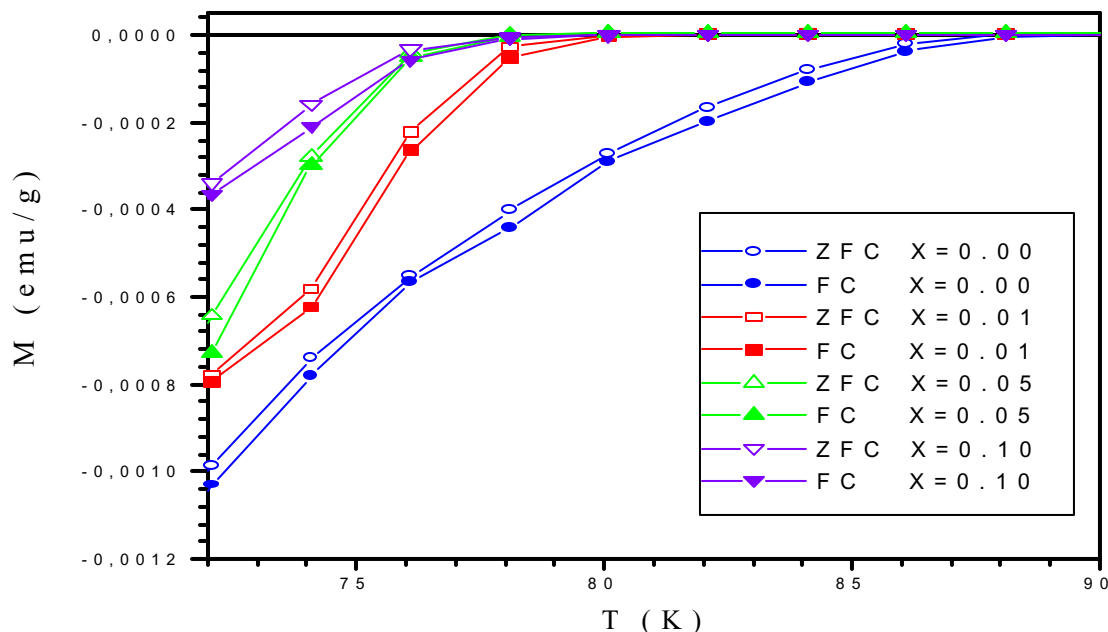


**Fig. 4.13.** Medidas de magnetização  $dc$  em função da temperatura para campo aplicado nulo (ZFC) e não-nulo (FC) para as amostras de estequiometria  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$

Da mesma forma que nas amostras dopadas com  $\text{CuS}$ , as amostras dopadas com  $\text{NiS}$  todas elas mostraram características supercondutoras no intervalo de temperatura medido. Não ocorreu nenhuma transição supercondutora a  $110 \text{ K}$  ou  $10 \text{ K}$  que corresponde respectivamente às fases  $\text{Bi-2223}$  e  $\text{Bi-2201}$ . Uma transição diamagnética de saturação (de

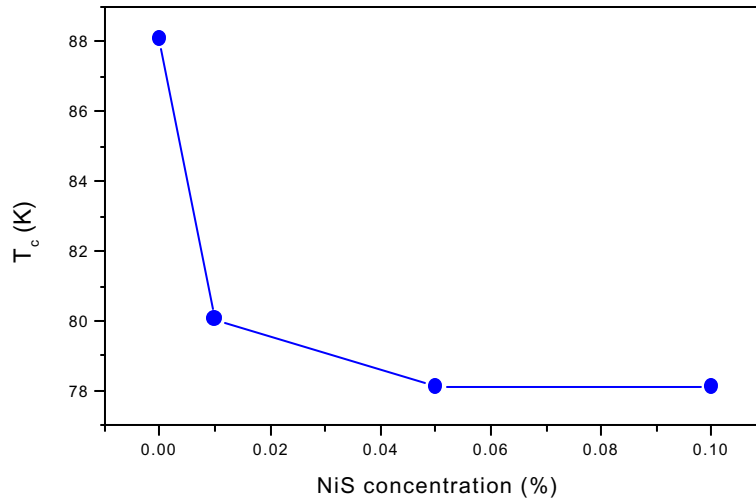
volume) é claramente observada em todas as amostras abaixo da temperatura crítica  $T_c$ . A única discrepância observada nas propriedades é a curva de magnetização ZFC da amostra de composição  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  com  $x = 0.01$ . A causa desta diferença está no fato de que é muito difícil dopar as amostras de Bi-2212 com um percentual de dopante tão pequeno.

Assim, a figura 4.13 demonstra claramente que houve realmente estabilização da fase supercondutora Bi-2212 em todas as amostras dopadas com NiS. Uma visão detalhada da região onde ocorre a transição diamagnética é dada na figura 4.14:



**Fig. 4.14.** Visão detalhada da região de transição supercondutora da série  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$

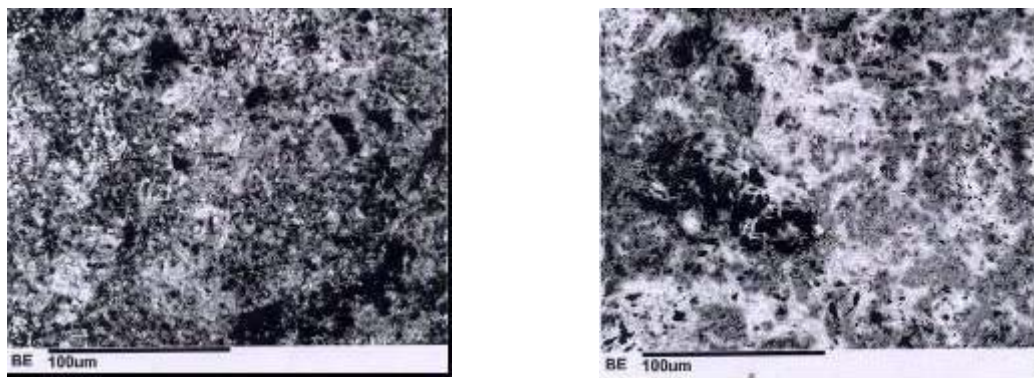
Nota-se na figura 4.14 que a temperatura de transição supercondutora é de 88 K para a amostra pura Bi-2212, e decresce gradativamente a medida em que a dopagem do NiS aumenta. A dependência da temperatura de transição supercondutora com a dopagem, obtida na curva de magnetização *ac* em função da temperatura acima para as amostras de Bi-2212 dopadas com NiS, é disposta no gráfico 4.15.



**Fig. 4.15.** Variação da temperatura de transição  $T_c$  com a concentração de NiS.

#### 4.3.3-Análise Química e Morfológica do $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$ para valores de $x = 0, 0.01, 0.05$ e $0.10$ .

A morfologia da superfície e as características microestruturais das amostras da série Bi-2212 dopadas com CuS foram examinadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), e são mostradas 4.16.



**Fig. 4.16.** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a série  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  onde à esquerda temos  $x = 0$ , e a direita  $x = 0.05$ .

A microestrutura mostrada acima consiste de regiões mais escuras, correspondentes ao óxido de cobre não reagido, e a regiões mais claras que corresponde à fase Bi-2212. A

microestrutura das amostras de Bi-2212 dopadas com 5 % de CuS mostram grande áreas claras. Estas áreas claras aparecem mais nas amostras dopadas com CuS do que nas amostras puras de forma que a dopagem por CuS modifica a fase de estabilização Bi-2212. Sendo assim, estas medidas comprovam que o dopante CuS está inserido na estrutura cristalina da fase Bi-2212.

As mesmas amostras foram submetidas a um estudo químico quantitativo elementar por análise de raios-X por dispersão de energia (EDX). Esta análise tem como objetivo determinar a incorporação de átomos de S na rede Bi-2212. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.4:

<i>Elemento</i>	<i>Porc. Atôm. (%)</i> <i>x = 0.00</i>	<i>Porc. Atôm. (%)</i> <i>x = 0.01</i>	<i>Porc. Atôm. (%)</i> <i>x = 0.05</i>	<i>Porc. Atôm. (%)</i> <i>x = 0.10</i>
<i>Bi</i>	13.899	15.406	14.06	13.013
<i>Sr</i>	12.993	13.987	13.032	12.604
<i>Ca</i>	5.553	3.752	4.461	5.207
<i>Cu</i>	12.682	11.845	12.361	13.452
<i>S</i>	0	0.0052	0.0238	0.027
<i>O</i>	54.873	55.005	56.062	55.697
<i>Total</i>	100	100	100	100

**Tabela 4.4.** Dados obtidos por análise de raios-X por dispersão de energia (EDX) para amostras da série  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{NiS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$

O resultado da análise por EDX comprova que nas amostras de composição estequiométrica  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{CuS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  com  $x = 0.01, 0.05$  e  $0.10$ , há a incorporação do elemento S na rede Bi-2212. Assim, entende-se que o aumento da temperatura de transição supercondutora nas amostras de Bi-2212 dopadas com CuS é fruto da incorporação de átomos de S nos planos  $\text{CuO}_2$  que modifica a estequiometria de oxigênio nas amostras e pode mudar, conseqüentemente a concentração de vacâncias no sistema.

## CONCLUSÕES

Até agora é muito difícil obter alta reprodutibilidade na síntese dos materiais do sistema BiSrCaCuO e encontrar propriedades desejadas, devido à complexidade de seus diagramas de fases e devido aos processos de formação das fases supercondutoras de alta temperatura. Variação da composição química local e global nas misturas iniciais também podem ter influência na reprodutibilidade da síntese destes supercondutores. O teor de oxigênio também desempenha um papel crucial nas propriedades do estado supercondutor. Tratamento térmico sob diferentes condições confirmam que  $T_c$  depende fortemente da amostra de oxigênio e que existe um conteúdo de otimização para que se tenha um  $T_c$  máximo. Variações estruturais induzidas por tratamento térmico pode ser outro fator que afete as propriedades supercondutoras das amostras.

Até o presente, ainda não há consenso sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade em cupratos supercondutores, bem como em todos os supercondutores de alta temperatura. Fenomenologicamente, contudo, consegue ser dito que existem três possibilidades de se alterar a temperatura crítica  $T_c$  do sistema BiSrCaCuO. A primeira possibilidade é alterar o número de camadas de condução  $\text{CuO}_2$ . Neste caso, a frequência de plasma no espectro de reflexão no infravermelho cresce com o aumento do número de camadas  $\text{CuO}_2$ . A segunda possibilidade é mudar  $T_c$  mudando a concentração de portadores. Neste caso, a frequência de plasma permanece inalterada, mas o coeficiente Hall muda. A terceira e última possibilidade é alterar  $T_c$  através da introdução de impurezas controladas nas amostras.

No nosso experimento, em particular, o estudo da dopagem do sistema Bi-2212 por sulfeto de cobre (CuS) e sulfeto de níquel (NiS) com composição nominal  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}[(\text{CuO})_{1-x}(\text{MS})_x]_2\text{O}_{6+\delta}$  onde M = Ni ou Cu, e  $x = 0, 0,01, 0,05$  ou  $0,10$  mostrou que para os dois casos, e dentro da faixa de dopagem, há estabilização da fase supercondutora Bi-2212 independente do tipo e do percentual do dopante sem a presença de nenhuma fase secundária observada por difração de raios-x, o que é semelhante ao resultado encontrado por Knížek [65] e mostrado na figura 3.9.

Espera-se então que tanto a dopagem por NiS quanto à dopagem por CuS possa ou aumentar a concentração de buracos nas camadas de condução, ou simplesmente atuar como impurezas, onde a concentração de buracos permanece constante. Porém vimos pelas medidas de magnetização que o efeito sobre a temperatura crítica  $T_c$  foi diferente de um para o outro. Isto é, enquanto nas amostras dopadas por CuS todas apresentaram  $T_c$  maior que a amostra não dopada, as amostras dopadas por NiS tiveram suas temperatura crítica  $T_c$  decrescida. Assim, é de se esperar que, ocorrendo uma alteração no número de buracos, a dopagem por NiS faça com que o sistema passe de um estado sub-dopado para o estado sobre-dopado, mas que na dopagem por CuS não passe do estado sub-dopado.

No caso específico das amostras dopadas com CuS, as medidas de EDX comprovam que o aumento da temperatura crítica está intimamente relacionado às modificações estruturais na estequiometria do oxigênio devido à inclusão de S nos planos  $\text{CuO}_2$ . Esta inclusão é mostrada, nos resultados da microscopia eletrônica de varredura (MEV), ser bem mais modesta que os reagentes iniciais sugeriam, e o que é de fato semelhante ao encontrado no sistema Y:123 [80].

Esta inclusão de S nos planos de condução não se dá de modo igual para todos os níveis de dopagem. Como foi visto no capítulo 4, sulfeto de cobre decompõem-se em  $\text{Cu}_2\text{S}$ .



Assim, esta primeira fusão pode produzir durante a calcinação grãos que foram formados a partir da grande fase líquida existente. O percentual de grão formado dependerá da quantidade de dopante introduzido na reação, e conseqüentemente cada caso irá ter uma cinética diferente durante a oxigenação das espécies, de 850°C até 500°C. Logo, as cinéticas diferentes conseguem produzir diferentes temperaturas críticas  $T_c$  devido as diferentes concentrações de oxigênio.

No caso das amostras dopadas com NiS, além da troca de O por S, temos a troca de Cu por Ni. Como não foi encontrado nenhum pico de impureza nos espectros de raios-x e como há apenas um tipo de sítio de cobre na estrutura da série Bi-2212, espera-se que as substituições planejadas pelos reagentes iniciais tenham sido obtidas. Desse modo, deverá haver uma forte localização de portadores de carga nos planos  $\text{CuO}_2$ . Esta forte localização de carga pode resultar, do mesmo modo obtido para as amostras dopadas com CuS, no aumento da concentração de buracos nos planos de condução, e pode ser a causa do decréscimo da temperatura crítica  $T_c$  das amostras dopadas. Assim, o decréscimo da temperatura crítica  $T_c$  em amostras dopadas com NiS pode ser resultado da simples inclusão de impurezas, levando a quebra dos pares de Cooper existentes, ou o resultado da mudança na concentração de buracos, o que de uma forma ou de outra deteriora as propriedades supercondutoras do sistema Bi-2212.

Em suma, o trabalho mostrou que a temperatura crítica  $T_c$  pode ser acrescida ou diminuída dependendo do dopante. A temperatura é aumentada se substituímos o oxigênio pelo enxofre e mantemos este e o cobre nas camadas de condução. Se substituímos o cobre por outro átomo, independente de ser ele magnético ou não, a temperatura crítica diminui da mesma forma em virtude de um suposto aumento da concentração de buracos nos planos  $\text{CuO}_2$ , ou simplesmente por ser o NiS uma impureza. Este aumento pode indicar uma passagem da amostra de uma região sub-dopada para uma sobre-dopada, visto que sua composição original sem dopagem,  $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}\text{CuO}_2$ , já está na fronteira desta transição. Em todas as amostras as modificações da estequiometria do oxigênio podem resultar no aumento da concentração de buracos nos planos de condução. Porém a confirmação deste aumento da concentração de buracos só pode ser feita, por exemplo, por medidas da tensão Hall.

## Referências:

1. E. T. Whittaker, *A History of the Theories of Aether and Electricity*, Harper Torchbooks, New York (1960).
2. G. S. Ohm, *Journal für Chimie and Physik* **44** (1825).
3. N. Ashcroft e N. Mermin, *Solid State Physics*, 1<sup>a</sup> ed., capítulo 1, Saunders College, Philadelphia (1976).
4. J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity*, parte 1, Springer-Verlag, Berlin (1990).
5. F. Ostermann, L. M. Ferreira e C. J. H. Cavalcanti, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **20**, 3 (1998).
6. H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* **120b**, **122b**, **124c** (1911).
7. H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* **133a** (1913).
8. H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* **133d** (1913).
9. H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* **139f** (1914).
10. W. Meissner e R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
11. J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, 351-357 (1945); E. C. Stoner, *Phil. Mag.* **36**, 803-820 (1945).
12. K. Mendelssohn, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 7-11 (1964).
13. C. J. Gorter, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 3 (1964).
14. A. J. Rutgers, *Physica* **1**, 1055 (1934).
15. C. J. Gorter e H. Casimir, *Physica* **1**, 306 (1934).
16. F. London e H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A149**, 71 (1935).
17. D. Shoenberg, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A175**, 49 (1940).
18. V. L. Ginzburg e L. D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
19. A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A216**, 547 (1953).

20. L. N. Cooper, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
21. J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
22. A. A. Abrikosov, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **32**, 1442 (1957).
23. B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).
24. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, New York (1958).
25. J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Z. Phys. B – Condensed Matter* **64**, 189 (1986).
26. M. K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987); S. Hikami et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L314 (1987); Z. X. Zhao. et al., *Kexue Tongbao* **33**, 661 (1987).
27. H. Maeda et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
28. Z. Z. Sheng e A. M. Hermann, *Nature* **232**, 55 (1988).
29. Exemplos de projetos de aplicações de heteroestruturas supercondutoras são encontrados na página [www. research.ibm.com/sup/](http://www.research.ibm.com/sup/).
30. A. W. Sleight, J. L. Gillson e P. E. Bierstedt, *Solid State Commun.* **17**, 27-28 (1975).
31. Y. Maeno et al., *Nature (London)* **372**, 532 (1994).
32. C. Bernhard et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 14099 (1999).
33. J. H. Schön, Ch. Kloc e B. Batlogg, *Science* **293**, 2432 (2001).
34. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
35. Milton Ohring, *Engineering Materials Science*, 1ª edição, capítulo 11, Academic Press, San Diego (1992).
36. C. P. Poole, H. A. Farach e R. J. Creswick, *Superconductivity*, capítulo 4, Academic Press, San Diego (1995).
37. G. Rickayzen, *Theory of Superconductivity*, capítulo 10, Interscience Publishers, Liverpool (1965).
38. V. L. Ginzburg, *Nuovo Cimento* **10**, 1234-1250 (1955).
39. F. London, *Superfluids*, Vol 1, John Wiley e Sons (1950).

40. M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity", capítulo 9, McGrall Hill, New York (1996).
41. Os tipos de perovskitas e os materiais baseados na sua estrutura são encontrados na página <http://socrates.berkeley.edu/~davisgrp/stm/materials/>
42. M. A. Subramanian, G. H. Kwei, J. B. Parise, J. A. Goldstone e R. B. von Dreele, *Physica C* **166**, 19-24 (1990c).
43. S. Kondoh, Y. Ando, M. Onoda, M.Sato e J. Akimitsu, *Solid State Commun.* **65**, 1329-1331 (1988).
44. Z. Z. Sheng e A. M. Hermann, *Nature* **332**, 55-58 (1988a); Z. Z. Sheng e A. M. Hermann, *Nature* **332**, 138-139 (1988b);
45. R. J. Cava et al., *Nature* **336**, 211-214 (1988).
46. S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem e M. Marezio, *Nature* **362**, 226-228 (1993a).
47. A. Scilling, M. Ctoni, J. D. Guo e H. R. Ott, *Nature* **363**, 56-58 (1993).
48. K. Kinoshita e T. Yamada, *Phys. Rev. B* **46**, 9116-9122 (1992b); K. Kinoshita e T. Yamada, *Nature* **357**, 313-315 (1992a).
49. C. Michel et al., *Z. Phys. B* **68**, 421-423 (1987).
50. S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa e S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L123-124 (1987).
51. C. P. Poole Jr., *Handbook of Superconductivity*, Academic Press, San Diego (2000).
52. A. Barkatt et al., *MRS Bulletin*, setembro (1993).
53. Robert M. Metzger, "High-Temperature Superconductivity: The First Two Years", Gordon e Breach, New York (1989).
54. J. Akimitsu, A. Yamazaki, H. Sawa e H. Fujiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L2080 (1987).
55. A. Ehmann et al., *Physica C* **198**, 1-6 (1992).
56. T. Sakurai et al., *Physica C* **193**, 471-475 (1992).
57. M. Popescu et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **122**, 637 (1990). ; M. Nasir Khan e Farid A. Khwaja, *Modern Physics Letters B* **22**, 1385-1391 (1990).
58. R. S. Roth, C. J. Rawn e L. A. Bendersky, *J. Mater. Res.* **5**, 46-52 (1990).

59. J. Darriet, F. Weill, B. Darriet, X. F. Zhang e J. Etourneau, *Solid State Commun.* **86**, 227-230 (1993).
60. D. Sedmidubský, M. Nevrina e J. Leitner, *Physica C* **282-287**, 439-440 (1997).
61. M. Nevrina, E. Pollert e P. Honskus, *Physica C* **199**, 328 (1992); R. S. Roth, C. J. Rawn, B. P. Burton e F. Beech, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. (USA)* **95**, 291 (1990).
62. H. Takei, M. Koike, H. Takeya, K. Suzuki e M. Ichihara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1193-L1196 (1989).
63. D. I. Grigorashv et al., *Physica C* **282-287**, 867-868 (1997).
64. Y. Deshimaru, T. Otani, Y. Shimizu, N. Miura e N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1798-L1801 (1991); G. S. Grader et al., *Phys. Rev. B* **38**, 1 (1988).
65. K. Knížek, E. Pollert, D. Sedmidubský, J. Hejtmánek e J. Pracharová, *Physica C* **216**, 211-218 (1993).
66. I. Matsubara et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1121-L1124 (1989).
67. M. E. McHenry, M. P. Maley e J. O. Willis, *Phys. Rev. B* **40**, 2666 (1989).
68. A. Moto, A. Morimoto e T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1144-L1147 (1989).
69. P. Majewski, S. Elschner e F. Aldinger, *Physica C* **249**, 234-240 (1995).
70. A. Oota et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1171-L1174 (1989).
71. W. Jihong et al., *Supercond. Sci. Technol.* **1**, 27-29 (1988).
72. A. I. Beskrovnyi, M. Dlouhá, Z. Jiráček e S. Vratislav, E. Pollert, *Physica C* **166**, 79-86 (1990); H. G. von Schnering et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 574 (1988).
73. P. Bordet et al., *Physica C* **156**, 189-192 (1988).
74. E. E. Tornau, S. Lapinskas e A. Rosengren, *Physica C* **282-287**, 847-848 (1997).
75. J. M. Tarascon et al., *Phys. Rev. B* **37**, 9382 (1988).
76. Y. Zhao, H. Zhang, X. Du, Y. Y. He, Q. R. Feng e S. Q. Feng, *Physica C* **282-287**, 859-860 (1997).
77. X. Sun et al., *Physica C* **282-287**, 839-840 (1997).
78. H. Nagano et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L364-L367 (1989).

79. K. Ishida, Y. Kitaoka, T. Yoshitomi, N. Ogata, T. Kamino e K. Asayama, *Physica C* **179**, 29-38 (1991).
80. I. Felner, I. Nowik e Y. Yeshurun, *Phys. Rev. B* **36**, 3923 (1987).
81. Y. M. Yarmoshenko et al., *J. Phys: Condens. Matt.* **7**, 213-218 (1995).
82. G. Xiao, M. Z. Cieplak, A. Garvin, F. H. Streitz, A. Bakhshai e C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1446 (1988).
83. A. Abrikosov e L. Gorkov, *Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961).
84. Q. Zhengnan, B. Okay, J. Tanaka, H. Nozaki, M. Ohta e M. Matsunaga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1131-L1134 (1989).
85. Y. K. Kuo et al., *Phys. Rev. B* **56**, 6201 (1997).
86. A. Maeda, T. Yabe, S. Takebayashi, M. Hase e K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **41**, 4112 (1990).
87. A. R. West, “*Solid State Chemistry and its Applications*”, 3<sup>a</sup> edição, capítulo 2, John Wiley & Sons Ltd, Grã-Bretanha (1992).
88. Milton Ohring, *Engineering Materials Science*, 1<sup>a</sup> edição, capítulo 6, Academic Press, San Diego (1992).
89. B. E. Warren, “*X-ray Diffraction*”, 1<sup>a</sup> edição, capítulos 1-4, Addison-Wesley, London (1969).
90. Milton Ohring, *Engineering Materials Science*, 1<sup>a</sup> edição, capítulo 3, Academic Press, San Diego (1992).
91. M. Tinkham, “*Introduction to Superconductivity*”, capítulo 6, McGrall Hill, New York (1996).
92. J. Albino Aguiar, C. L. S. Lima, Y. P. Yadava, D. A. L. Tellez, J. M. Ferreira, E. Montarroyos, *Physica C* **341-348**, 593 (2000).
93. J. Albino Aguiar, C. L.S. Lima, Y. P. Yadava, R. F. Jardim, J. M. Ferreira, E. Montarroyos, *Physica C* **354**, 363-366 (2001).
94. J. T. Sparks e T. Komoto, *J. Appl. Phys.* **34**, 1191 (1963).

