

**“Comparação entre a pressão química e a  
pressão externa hidrostática em supercondutores  
do tipo  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{-1223}$ ”**

**Marcos Tadeu D’Azeredo Orlando.**

**Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
Rio de Janeiro, 08 de outubro de 1999**

**Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.**

**“Comparação entre a pressão química e a  
pressão externa hidrostática em supercondutores  
do tipo  $(\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x)\text{-1223}$ ”**

**Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
Rio de Janeiro, 08 de outubro de 1999.**

# Folha de aprovação

# Dedicatória

*Ao meu pai Francisco Orlando e à Dra. Marilda Sawaya*

# Epígrafe

*“The consensus is that there is absolutely no consensus on the theory of High-Tc Superconductivity.”*

Philip W. Anderson  
Physics Today, June 1991

## Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por sua presença sempre constante ao longo de minha vida.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas e instituições que proporcionaram os meios para que este trabalho pudesse ser realizado e de modo especial:

A Professora Dra. Elisa Maria Baggio-Saitovitch por ter aceito me orientar como seu aluno de doutorado.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, a Universidade Federal do Espírito Santo, ao Departamento de Física da UFES, ao CNPQ, a CAPES (PICD) e ao FINEP por terem fornecido o suporte necessário, sem o qual este trabalho não seria realizado.

Ao DAAD (Alemanha), a CST (SEM das amostras), a CVRD (Aparelho de raios-X) e ao LNLS (Análise de Reitveld) por terem me auxiliado em tarefas correlacionadas a este trabalho.

A todos os pesquisadores, professores, funcionários e alunos do CBPF que se relacionaram comigo de forma agradável, educada e ética.

Aos colegas Prof. Wilson Vanoni, Prof. Armando Biondo, Prof. Alberto Passos Guimarães, Prof. Elyel, Prof. B.Giordanengo, Prof. Sergey Bud'ko, Prof. Luis Sampaio.

Aos colegas de trabalho no CBPF, Célia, Regina, Miryam Simões, Eng. Alexandre Mello, Dr. Jorge Musa, Dra Magda, Dr. Dalber, Dr. Nagamine, Dr. Julio Mondragon, Marco Morales, Suzana Medeiros.

Em especial ao Sr. Walmir da oficina, o principal responsável pelo de sucesso de meu trabalho com células de pressão, ao Sr Antonio, Sr. George, Sr Fernando, Sr Vicente, Sr. Henrique, Sr. Ivanildo.

Aos meus amigos do Seu Nacib, Jorge Luiz, Eduardo Shigueo, Cesar Cosenza, Adriana, Welen. Aproveito para agradecer as lindas mulheres que pelo Rio Sul desfilaram.

Aos colaboradores da Alemanha, Prof. Dr. Litterst, Prof. Dr. Eichler, Frau Weiss, Frau Hoenpacker e todo os colegas da Universität Technik für Braunschweig.

Aos colaboradores da Universität von Köln, Dr. Elmeguid e Dr. Micklitz.

Ao colaborador e amigo do MIT, PhD. João Francisco Justo.

Aos colaboradores do IPEN, Pesquisador Luis Gallego Martinez e Dr. Reginaldo Mucciolo.

Aos colaboradores do ICMAB – Barcelona, Dr. Xavier Obradors e em especial ao Dr. Agusti Sin Xicola .

Ao colega Dr Li Yang da Acadêmia de Ciência da China.

Aos colegas e colaboradores da UFES, minha amiga Ana Maria Caldeira, Sr Walter, Lurdes, Paulo Martins, Dr. Carlos Larica, Dr. Edson Passamani, Dr. Jair Carlos Checom, Dr. Francisco Emmerich, Dr. Roberto Ortiz, Dr. Marcos Klinger Barbosa e em especial ao Dr. Alfredo Cunha Gonçalves.

Ao colega Dr. Maurício Mello da Universidade Estadual de Maringá e família.

As minhas queridas amigas, Valéria, Fabia, Claudia, Marcele, Ines, Elaine e Emiliane.

Aos meus amigos do grupo de lançamento de foguetes (PIXOXO), Rubens, Renatinho e Fernando Perfeito e a meu amigo Marcus Rodrigues.

A minha família e em especial a minha mãe Dona Neusa D'Azeredo Orlando, que sempre esteve a meu lado, meus irmãos, minhas irmãs e minhas sobrinhas.

A minha sempre namorada, Pituka e sua família.

## Lista de tabelas

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabela I</b> - Relação dos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição..5  | 5   |
| <b>Tabela II</b> – Resultados obtidos na literatura para o sistema $\text{La}(\text{Sr},\text{Ba})\text{CuO}$ . Todas as amostras se apresentavam na forma policristalina.....23           | 23  |
| <b>Tabela III</b> – Resultados sobre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ obtidos na literatura.....24  | 24  |
| <b>Tabela IV</b> – Resultados sobre $(\text{M}=\text{Y},\text{Gd},\text{Eu},\text{Yb},\text{Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ obtidos na literatura.24                             | 24  |
| <b>Tabela V</b> – Resultado da literatura para $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ .....25   | 25  |
| <b>Tabela VI</b> – Resultados da literatura para o sistema $\text{BiSrCaCuO}$ .....25  | 25  |
| <b>Tabela VII</b> – Resultados obtidos na literatura para $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ .....26  | 26  |
| <b>Tabela VIII</b> – Resultados sobre o sistema $\text{Hg}-12(\text{n})(\text{n}-1)$ para $(\text{n}=1,2 \text{ e } 3)$ . Todas as amostras se apresentavam na forma policristalina.....27 | 27  |
| <b>Tabela IX</b> – As várias famílias de supercondutores, suas respectivas estruturas, portadores, simetrias ligadas ao conjunto $\text{CuO}$ e $T_C$ .....29                              | 29  |
| <b>Tabela X</b> - Correlação entre os parâmetros de rede e a concentração de Re.....92   | 92  |
| <b>Tabela XI</b> - Comparação entre as amostras com $x = 0\%$ , $5\%$ e $10\%$ de Re.....92  | 92  |
| <b>Tabela XII</b> - Dependência de $dT_C/dP$ (K/GPa) com o conteúdo de Re, sendo fornecido o fator que define a qualidade do ajuste linear efetuado -R.....112                             | 112 |

## Lista das figuras

- Figura 01 - Desenvolvimento cronológico das descobertas de novos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição. ....06
- Figura 02 - Estruturas cristalinas da família  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta} \rightarrow \text{Hg-12}(n-1)n$ . Da esquerda para a direita temos  $n=1$ ,  $n=2$ ,  $n=3$  e  $n=4$ , sendo o  $T_C$  indicado abaixo da estrutura. Todas estruturas tem simetria  $P4/mmm$  e os planos Cu-O são ressaltados.....09
- Figura 03 - Célula unitária dos compostos Hg-1223 e Hg,Re-1223. As respectivas temperaturas de transição acham-se indicadas abaixo da estrutura.....11
- Figura 04 - Diagrama esquemático da interação entre dois elétrons.....13
- Figura 05 - Vista superior do elemento sensor de pressão.....34
- Figura 06 - Vista de cima do medidor de pressão.....35
- Figura 07 - Medidor de pressão instalado em um forno mufla (k).....36
- Figura 08 – Vista lateral do medidor.....34
- Figura 09 - Curva P x T da decomposição do HgO.....38
- Figura 10 - Comparação entre espectros da mesma amostra pressionados de forma diferente. O aparelho usado era da marca Rigaku modelo D-MAX 2000...43
- Figura 11. Criostato *Janis* utilizado nas medidas de susceptibilidade AC (até 1,8 K)...44
- Figura 12 – Esquema representativo do sistema usado nas medidas de resistência AC. A frequência utilizada foi de  $\nu = 16$  Hz.....46
- Figura 13 – Medida simultânea da resistência da amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  e da amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_{8+\delta}$  utilizando a mesma corrente e frequência.....47
- Figura 14 – Comparação entre a blindagem magnética de um bastão supercondutor (Hg,Re-1223, Re18%), com a região intergrãos e a intragrãos e um pó que só apresenta a região intragrãos.....52
- Figura 15 - O circuito mostra as bobinas secundárias ligadas em série com sentido de enrolamento de uma invertido com relação ao da outra, tal que as tensões induzidas em suas espiras têm sinais contrários.....53
- Figura 16 - Esquema do haste da susceptibilidade AC, detalhando a parte onde estão as bobinas e a amostra a ser medida.....55

- Figura 17 - Diagrama de bloco do sistema de medida da susceptibilidade AC.....57
- Figura 18 – Desenho da célula de pressão para trabalhos em faixas de pressão da ordem de 1 GPa e com o uso de um tubo interno auto-vedante de Teflon.....60
- Figura 19 - Pode-se verificar que a corrente escolhida passa pelas duas amostras ao mesmo tempo. O multiplexador escolhe o canal a ser lido.....62
- Figura 20 - A seta como o número 1 representa a diminuição da fase (102) e a seta número 2 representa o aumento da fase (413). A indicação do oxigênio representa a proporção entre  $O_2$  e Ar usada no fluxo de gás que tratou a amostra.....68
- Figura 21 Representação esquemática do forno de pressão isostática construído especialmente para a produção de amostras através do método HIP..... 71
- Figura 22  $\chi_{ac}$  de duas amostras de  $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  produzidas com diferentes rampas de resfriamento e sinterizadas na mesma temperatura 1123 K (850°C) durante o mesmo tempo  $3,6 \times 10^4$  s (10h).....75
- Figura 23 – Tratamento térmico usado na maioria das amostras produzidas..... 76
- Figura 24 – Ajuste feito através do método de Reitveld considerando a presença de seis fases distintas para compor o espectro. As fases são representadas no sentido de crescente indo de cima para baixo da página (cada linha de duplos traços é uma fase).....77
- Figura 25 – Algumas das impurezas mais importantes presentes nas amostras de  $Hg,Re$ -1223 policristalinas. A linha abaixo do zero representa a diferença entre o espectro observado e o espectro calculado (os duplos traços são as fases)..... 78
- Figura 26 – As fases  $CaHgO_2$ ,  $BaCuO_{2+x}$ , 413 ou 412-C e  $Ca_{0,85}CuO_2$  acham-se devidamente identificadas no espectro. A ordem das fases (duplos traços) segue o sentido de cima para baixo da página respectivamente (as duas primeiras linhas são as fases  $Hg$ -1223 e  $Hg,Re$ -1223).....79
- Figura 27 -  $\chi_{ac}$  de amostras de  $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  produzidas com mesma rampa de aquecimento e resfriamento, mesmo tratamento de precursor, diferentes ff e sinterizadas durante  $3,6 \times 10^4$  s (10h) a 1123 K (850°C). O campo aplicado  $H_a = 6$  A/m,  $\nu = 423$  Hz..... 80
- Figura 28 – Difração de raios-X de pó com partículas de  $65\mu m$  de diâmetro médio, realizado com  $K\alpha$  do Cu,  $\langle\lambda\rangle = 1,5424$  Å..... 81

- Figura 29 -  $\chi_{ac}$  das amostras produzidas a partir de precursores com diferentes tratamentos de oxigênio. O campo magnético aplicado foi  $H_a = 6 \text{ A/m}$ ,  $\nu = 423 \text{ Hz}$  e as amostras estavam na forma de pó com partículas de  $65\mu\text{m}$  de diâmetro médio.....83
- Figura 30 - Difratogramas feitos com  $\text{CuK}\alpha$ , em amostras na forma de pó com diâmetros em torno de  $65\mu\text{m}$ . Os espectros foram normalizados.....84
- Figura 31 - Pressão interna da ampola de quartzo versus a temperatura. Pode-se verificar claramente uma queda abrupta da pressão em torno de  $773 \text{ K}$  ( $500^\circ\text{C}$ ) na amostra cujo precursor recebeu mais oxigênio durante o tratamento prévio.....85
- Figura 32 -  $T_{c_{onset}}$  em função da pressão parcial de oxigênio utilizada no tratamento do precursor utilizado pela amostra. Esse  $T_{c_{onset}}$  foi tomado com base nas medidas de suscetibilidade magnética AC.....86
- Figura 33 - Pressão dentro da ampola de quartzo versus a temperatura da ampola na hora da síntese. O fator de preenchimento de mercúrio  $ff_{\text{Hg}}$  representa a massa de mercúrio dividida pelo volume usado incluindo o volume da amostra.....87
- Figura 34 -  $\chi_{ac}$  de amostras de  $\text{Hg}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  produzidas com o mesmo  $ff = 6,6 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$  e com os precursores tratados com  $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ kPa}$ . Amostras em forma de pó com  $65\mu\text{m}$  de diâmetro médio de partícula.....88
- Figura 35 - Todos os espectros usaram  $\text{CuK}\alpha$  como radiação e foram realizados em amostras na forma de pó com partículas de  $65\mu\text{m}$  de diâmetro médio. As amostras tem estequiometria  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , sendo "x" o teor nominal de Re.....91
- Figura 36 - Parâmetros de rede desenhados em função da concentração de Re, conforme a tabela X.....93
- Figura 37 -  $\chi_{ac}$  de partículas com diâmetro médio de  $65\mu\text{m}$  submetidas a um campo magnético  $H_a = 6 \text{ A/m}$ ,  $\nu = 423 \text{ Hz}$ .....94
- Figura 38 - Temperatura crítica em função da temperatura tomada a partir do início da transição supercondutora medida através da curva de suscetibilidade magnética AC.....95
- Figura 39 - Resistência AC versus temperatura de amostras cerâmicas policristalinas. A corrente utilizada foi de  $I = 100\mu\text{A}$  e a frequência  $\nu = 16 \text{ Hz}$ .....96
- Figura 40 - Temperatura crítica tomada no ponto de máximo de  $\partial R/\partial T$ .....97
- Figura 41 - SEM da amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  mostrando os microcristais formados dentro da amostra sob forma de cerâmica policristalina.....98

- Figura 42– Relação entre a estequiometria real (detectada via EDAX) e a estequiometria nominal utilizada na confecção das amostras.....99
- Figura 43 – Compressibilidade do eixo  $a$  em função da densidade linear  $\rho_{\text{CuO}_2}$  ( $n/c$ ). A linha sólida representa o ajuste da função destacada na figura.....100
- Figura 44 – Variação percentual do parâmetro  $c$  do composto Hg-1223.....101
- Figura 45 – Variação percentual do parâmetro  $a$  do composto Hg-1223.....102
- Figura 46 –  $R(P)$  x Temperatura medido para uma amostra de Re5%. No detalhe verifica-se o aparecimento dos dois picos citados no texto.....103
- Figura 47 – Gráfico de  $\partial R/\partial T$  para a pressão de  $P = 0,22$  GPa aplicada na amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . Critério adotado para determinar  $T_{\text{cd}}$ .....104
- Figura 48 – Gráficos de  $R(P)$  x  $T$  tomado na amostra  $\text{Hg}_{0,85}\text{Re}_{0,15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . A corrente usada foi de  $I = 100 \mu\text{A}$  com  $\nu = 16$  Hz.....105
- Figura 49 – Comportamento de  $T_{\text{cd}}$  com a pressão externa hidrostática. A corrente utilizada foi de  $I = 100 \mu\text{A}$  e a frequência foi de  $\nu = 16$  Hz.....106
- Figura 50 - Gráficos de  $R(P)$  x  $T$  para a amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . A corrente usada foi de  $I = 100 \mu\text{A}$  com  $\nu = 16$  Hz.....107
- Figura 51 – Variação de  $T_{\text{cd}}$  da amostra Re18%. O ajuste parabólico não foi possível cabendo apenas um ajuste linear.....107
- Figura 52 – Comparação das amostras Re05%, Re15%, Re18%, Re20% e Re25% medidas com  $I = 100 \mu\text{A}$  e  $\nu = 16$  Hz.....108
- Figura 53 – Diagrama de fase proposto para os supercondutores a base de óxido de cobre. Antes de ser atingido o campo magnético irreversível não se detecta tensão nas junções SIS ou SNS.....113
- Figura 54 – Comportamento da resistência da amostra Re18% sobre pressão e na presença de campo magnético constante no tempo.....115
- Figura 55 – Curvas de Irreversibilidade da amostra Re18%.....115
- Figura 56 – Curvas de  $T_{\text{irr}}(P)$  normalizadas por  $T_{\text{C}}(P)$ . A linha continua representa um ajuste feito com a expressão  $377(1-t_{\text{irr}})^2(400/H)^{0,25}$  .....116

## Lista de abreviaturas

1. CEM → “Common Encapsulated Method”.
2.  $d$  → orbital e simetria do tipo d.
3.  $\Delta_0 = \Delta(T=0)$  → “gap” de energia do estado supercondutor.
4.  $E_j = k_B T_j$  → Energia de acoplamento Josephson.
5. EDAX → “Electron Dispersion X-Ray Analysis”.
6. HIP → “High Isostatic Pressure”.
7. Hg-12(n-1)n →  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$ .
8. Hg<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>-1223 →  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ .
9. n=1 ou Hg-1201 →  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$
10. n=2 ou Hg-1212 →  $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$ .
11. n=3 ou Hg-1223 →  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ .
12. n=4 ou Hg-1234 →  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+x}$ .
13.  $p$  → orbital e simetria do tipo p.
14. Re25% → (25% de Re, concentração nominal)  $\text{Hg}_{0,75}\text{Re}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ .
15. Re20% → (20% de Re, concentração nominal)  $\text{Hg}_{0,80}\text{Re}_{0,20}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ .
16. Re18% → (18% de Re, concentração nominal)  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ .
17. Re15% → (15% de Re, concentração nominal)  $\text{Hg}_{0,85}\text{Re}_{0,15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ .
18. Re10% → (10% de Re, concentração nominal)  $\text{Hg}_{0,90}\text{Re}_{0,10}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ .
19. Re05% → (05% de Re, concentração nominal)  $\text{Hg}_{0,05}\text{Re}_{0,95}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ .
20. SEM → “Scattering Electron Microscopy”.
21. TBA → “Thermobarometric Analyser”.
22. Y-123 →  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ .
23. Y-248 →  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ .

## Lista de Constantes

- $\mu_B = 9,2740 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ .
- $\phi_0 = h/2e = 2,0678 \cdot 10^{-15} \text{ T m}^2$ .
- $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 0,0862 \text{ meV/K}$ .
- $N_a = 6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .
- $\text{GPa} = 1 \text{ GPa} = 10 \text{ kbar} \approx 0,987 \cdot 10^4 \text{ atm}$ .
- $1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa} = 10^5 \text{ Pa}$ .
- $h/2\pi = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J-s}$ .
- $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$
- $\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-2} \text{ F/m}$ .
- $T \text{ (Tesla)} = 1 \text{ T} = 1 \text{ N/A m} = 10^4 \text{ Gauss}$ .
- $B \text{ (Tesla)} = \mu_0 H \text{ (A/m)}$

## Lista das Publicações

### Ref.

- [106] A. Sin, A. G. Cunha, A. Calleja, M. T. D. Orlando, F. G. Emmerich, E. Baggio-Saitovitch, M. Segarra, S. Piñol & X. Obradors, *Adv. Mat.*, Vol.10, No 14 (1998) 1126-1129.
- [107] A. Sin, A. G. Cunha, A. Calleja, M. T. D. Orlando, F. G. Emmerich, E. Baggio-Saitovitch, S. Piñol, J. M. Chimenos & X. Obradors, *Physica C* 306 (1998) 34.
- [109] A. Sin, A. G. Cunha, A. Calleja, M. T. D. Orlando, F. G. Emmerich, E. Baggio-Saitovitch, S. Piñol & X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol* **12**. (1999) 120.

# Sumário

|  |     |
|--|-----|
| <b>1. Introdução.</b>  |     |
| 1.1 Uma história resumida da supercondutividade.....                       | 01  |
| 1.2 Os supercondutores de alto $T_C$ (“High $T_C$ Superconductors”).....   | 04  |
| 1.3 A família Hg-12(n-1)(n).....   | 06  |
| 1.4 O estado supercondutor na matéria.....                                 | 13  |
| 1.5 O efeito da pressão externa hidrostática nas propriedades físicas..... | 21  |
| 1.6 Alguns modelos físicos propostos até 1999.....                         | 28  |
| <b>2. Técnicas Experimentais.</b>  |     |
| 2.1 Caracterização das amostras.....                                       | 34  |
| 2.2 Medidas feitas sobre pressão externa hidrostática.....                 | 58  |
| 2.3 Técnicas de preparação de amostras.....                                | 63  |
| <b>3. Estudos sobre a preparação das amostras.</b>                         |     |
| 3.1 Introdução.....  | 74  |
| 3.2 As rampas de aquecimento e resfriamento.....                           | 74  |
| 3.3 Sobre as impurezas.....  | 76  |
| 3.4 Os parâmetros de síntese.....  | 80  |
| <b>4. Estudos sobre a influência da concentração de Rênio.</b>             |     |
| 4.1 Introdução.....  | 90  |
| 4.2 O espectro de difração de pó através de raios-X.....                   | 90  |
| 4.3 A variação dos parâmetros de rede.....                                 | 91  |
| 4.4 A suscetibilidade AC das amostras.....                                 | 93  |
| 4.5 A resistência AC das amostras.....                                     | 95  |
| 4.6 A relação entre concentração nominal e real.....                       | 97  |
| <b>5. Estudos sobre os efeitos da pressão hidrostática.</b>                |     |
| 5.1 A compressibilidade do composto não dopado (Hg-1223).....              | 100 |
| 5.2 A variação dos parâmetros de rede com a temperatura (Hg-1223).....     | 101 |
| 5.3 As medidas de $R(T)$ sob pressão externa hidrostática.....             | 102 |
| <b>6. Discussão.</b>   |     |
| 6.1 A comparação entre a pressão química e física no Hg,Re-1223.....       | 108 |
| 6.2 A discussão sobre o modelo de transferência induzida de carga.....     | 111 |
| 6.3 O modelo t-U-V e a linha de irreversibilidade.....                     | 113 |
| <b>7. Conclusão</b> .....  | 120 |

## Resumo

Amostras de cerâmicas policristalinas do tipo  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  foram produzidas sendo que suas propriedades magnéticas as caracterizaram como monofásicas. De posse dessas amostras foi demonstrado que amostras cerâmicas de supercondutores  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  com concentrações variando de  $x = 0,00$  até  $0,25$  apresentam um comportamento de  $T_c$  não equivalente, quando submetido a pressão química ou a pressão externa hidrostática. No caso da substituição do rênio (Re) no sítio do Hg o aumento da concentração de Re provocou uma redução do volume da célula unitária (pressão química) sem que a temperatura crítica desse supercondutor se modificasse significativamente, ou seja,  $T_c \approx 133(1)$  K. Por outro lado, o uso de pressão externa hidrostática em medidas de resistência versus temperatura apresentou um aumento da temperatura crítica de até  $T_c(P) \approx 138(1)$  K em pressões de  $0,92$  GPa. Considerando que a pressão externa hidrostática reduz o volume da célula mínima, produzindo um efeito equivalente a pressão química (exercida pela substituição parcial com rênio), ficou demonstrado que a redução volumétrica é um argumento muito fraco para justificar o mecanismo intrínseco relacionado ao aparecimento do estado supercondutor nesses compostos. No entanto, considerando modelos associados a transferência de carga do plano HgO para os planos  $\text{CuO}_2$  fica aparentemente justificada essa divergência entre os dois comportamentos (pressão química e pressão hidrostática externa). Nesse modelo, denominado PICT (“Pressure Induced Charge Transfer”), podemos associar ao termo intrínseco um dos mecanismos responsáveis pelo aumento de  $T_c$ . Considerando a Hamiltoniana de Hubbard estendida t-U-V, podemos reconhecer nesse termo intrínseco a dependência do “gap” com a pressão. Muitos dos resultados apresentados neste trabalho são analisados sobre esse ponto de vista e recentes modificações incluídas nesse modelo são apresentadas.

## Abstract

Polycrystal  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  samples were produced and its magnetic properties have shown a monophasic signature. With this monophasic samples it was proof that the  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  superconductors ceramic samples with  $x=0.00$  up to  $x=0.25$  content have displayed a non equivalent  $T_C$  behavior when under chemical or external hydrostatic pressure. For the Re substitution at Hg site the increase of Re content causes a cell volume reduction (chemical pressure) without  $T_c$  change ( $T_c \approx 133\text{K}$ ). On the other hand, the resistance versus temperature under hydrostatic external pressure have shown a critical temperature increase up to  $T_C(P) \approx 138(1)\text{K}$  around  $0.92\text{ GPa}$ . Taken into account that the external hydrostatic pressure have made a volume cell reduction equivalent to the chemical pressure (made by the Re doping) it was demonstrated that volume reduction is a poor argument to justify the intrinsic mechanism related to the superconductor state in this material. However, considering related models with transfer charge from the  $\text{HgO}$  layers to the  $\text{CuO}_2$  layers, it is possible to justify the different behavior (chemical and external hydrostatic pressure). By this model, called PICT (“Pressure Induced Charge Transfer”) it is possible to relate the intrinsic term as increase  $T_C$  mechanism. Taken into account a model based on the Hubbard extended Hamiltonian  $t$ - $U$ - $V$ , it was recognized the “gap” pressure dependence by the intrinsic term. Several results presented in this work were analysed by this point of view and new model modifications were presented.

## ÍNDICE

### 1. Introdução.

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>Uma história resumida da supercondutividade.....</b>   | <b>01</b> |
| <b>1.2</b> | <b>Os supercondutores de alto <math>T_C</math> (“High <math>T_C</math> Superconductors”).....</b> | <b>04</b> |
| <b>1.3</b> | <b>A família Hg-12(n-1)(n).....</b>   | <b>06</b> |
| 1.3.1      | Os supercondutores sintetizados com Hg.....   | 07        |
| 1.3.2      | Os supercondutores de Hg dopados com Rênio – Hg,Re.....   | 09        |
| <b>1.4</b> | <b>O estado supercondutor na matéria.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>1.5</b> | <b>O efeito da pressão externa hidrostática nas propriedades físicas...21</b>                     |           |
| 1.5.1      | Introdução.....   | 21        |
| 1.5.2      | O sistema a base de Lantânio.....   | 22        |
| 1.5.3      | O sistema a base de Ítrio.....  | 23        |
| 1.5.4      | O sistema a base de Bismuto.....  | 25        |
| 1.5.5      | O sistema a base de Tálho.....  | 26        |
| 1.5.6      | O sistema a base de Mercúrio.....   | 26        |
| <b>1.6</b> | <b>Alguns modelos físicos propostos até 1999.....</b>   | <b>28</b> |
| 1.6.1      | A Hamiltoniana de Hubbard.....  | 28        |
| 1.6.2      | O modelo t-U-V.....   | 31        |
| 1.6.3      | O modelo PICT modificado por Neumeier e Zimmerman.....  | 32        |

### 2. Técnicas Experimentais.

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>2.1</b> | <b>Caracterização das amostras.....</b> | <b>34</b> |
| 2.1.1      | Medidas com o TBA.....                  | 34        |
| 2.1.2      | Difração de raios -X.....               | 39        |
| 2.1.2.1    | Introdução.....                         | 39        |
| 2.1.2.2    | O método de Rietveld.....               | 40        |

|             |  |           |
|-------------|--|-----------|
| 2.1.2.3     | Características do Método de Rietveld.....                           | 41        |
| 2.1.2.4     | Sobre a qualidade do espectro de raios-X.....                        | 41        |
| 2.1.3       | Sobre os criostatos.....   | 44        |
| 2.1.4       | Medidas de resistência AC.....                                       | 45        |
| 2.1.5       | Medidas de suscetibilidade AC.....                                   | 48        |
| 2.1.5.1     | Introdução.....  | 48        |
| 2.1.5.2     | Sobre a blindagem magnética.....                                     | 51        |
| 2.1.5.3     | O sistema de medida de $\chi_{ac}$ .....                             | 53        |
| <b>2.2</b>  | <b>Medidas feitas sobre pressão externa hidrostática.....</b>        | <b>58</b> |
| 2.2.1       | Introdução.....  | 58        |
| 2.2.2       | A pressão externa hidrostática.....                                  | 59        |
| 2.2.3       | Medidas de resistência sob pressão hidrostática.....                 | 61        |
| <b>2.3</b>  | <b>Técnicas de preparação de amostras.....</b>                       | <b>63</b> |
| 2.3.1       | Uma introdução sobre as possíveis reações químicas.....              | 63        |
| 2.3.2       | O uso de precursores.....  | 65        |
| 2.3.3       | A rotina usada para preparar o composto Hg <sub>2</sub> Re-1223..... | 68        |
| 2.3.4       | A técnica CEM-TBA.....   | 68        |
| 2.3.5       | O uso do forno de pressão isostática (HIP).....                      | 71        |
| <b>3</b>    | <b>Estudos sobre a preparação das amostras.</b>                      |           |
| <b>3.1</b>  | <b>Introdução.....</b>   | <b>74</b> |
| <b>3.2</b>  | <b>As rampas de aquecimento e resfriamento.....</b>                  | <b>74</b> |
| <b>3.3</b>  | <b>Sobre as impurezas.....</b>                                       | <b>76</b> |
| <b>3.4</b>  | <b>Os parâmetros de síntese.....</b>                                 | <b>80</b> |
| 3.4.1       | O fator de preenchimento (ff).....                                   | 80        |
| 3.4.2       | A pressão parcial de oxigênio.....                                   | 82        |
| 3.4.3       | O fator de preenchimento de mercúrio (ff <sub>Hg</sub> ).....        | 87        |
| <b>4</b>    | <b>Estudos sobre a influência da concentração de rênio (Re).</b>     |           |
| <b>4.1.</b> | <b>Introdução.....</b>   | <b>90</b> |
| <b>4.2.</b> | <b>O espectro de difração de pó através de raios-X.....</b>          | <b>90</b> |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 4.3.      | A variação dos parâmetros de rede.....                             | 91         |
| 4.4.      | A suscetibilidade AC das amostras.....                             | 93         |
| 4.5.      | A resistência AC das amostras.....                                 | 95         |
| 4.6.      | A relação entre concentração nominal e real.....                   | 97         |
| <b>5.</b> | <b>Estudos sobre os efeitos da pressão hidrostática.</b>           |            |
| 5.1       | A compressibilidade do composto não dopado (Hg-1223).....          | 100        |
| 5.2       | A variação dos parâmetros de rede com a temperatura (Hg-1223)..... | 101        |
| 5.3       | As medidas de R(T) sob pressão externa hidrostática.....           | 102        |
| <b>6.</b> | <b>Discussão.</b>  |            |
| 6.1       | A comparação entre a pressão química e física no Hg,Re-1223.....   | 108        |
| 6.2       | A discussão sobre o modelo de transferência induzida de carga..... | 111        |
| 6.3       | Indicações sobre a dependência do “gap” com a pressão.....         | 113        |
| <b>7</b>  | <b>Conclusão. ....</b>   | <b>120</b> |
|           | <b>Referências.....</b>  | <b>121</b> |

# 1. Introdução

## 1.1 Uma história resumida da supercondutividade

Em 1908 Kammerlingh Onnes liqüefez pela primeira vez o gás Hélio em seu laboratório na cidade de Leiden na Holanda. Três anos mais tarde, em 1911, ele estava estudando o comportamento da resistência elétrica do mercúrio (Hg) com a diminuição da temperatura quando ao atingir a temperatura de 4.19 K a resistência simplesmente apresentou uma redução abrupta até valores não detectáveis em seu sistema de medida [1]. Como a queda da resistência ocorreu de forma claramente descontínua, ficou configurado ser isso uma transição de fase de um estado onde a matéria apresentava resistência elétrica para um novo estado com resistência nula . A esse novo estado deu-se o nome de “Estado Supercondutor”. Como a transição apresentava a descontinuidade da resistividade sem a existência de calor latente, a temperatura associada a essa transição de fase foi denominada de temperatura de transição no ponto crítico, ou seja, Temperatura Crítica de transição,  $T_C$ .

Após essa descoberta, Kammerlingh Onnes encontrou transições similares no chumbo (Pb) e no estanho (Sn). Entre os vários elementos que apresentavam essa transição de fase o nióbio (Nb) foi o que apresentou maior temperatura crítica ( $T_C$  em torno de 9.3 K). Com o passar do tempo, ficou claro que somente alguns materiais apresentavam essa transição de fase entre um estado de resistência normal para o estado supercondutor.

Considerando o ponto de vista prático, uma resistência nula apresenta inúmeras vantagens para aplicações, tais como produção de altos campos magnéticos, produção de bobinas com campos magnéticos intensos, produção de fios que transportem altas correntes sem dissipação de energia e etc. Sabe-se experimentalmente que o tempo de decaimento associado a uma corrente que percorra um anel fechado de material supercondutor esta estimado em  $10^5$  anos, o que corresponde a uma resistência estimada de  $10^{-26}\Omega\cdot m$ .

Qualquer metal, que apresente resistência nula ou não, sempre obedece a Lei de Indução de Faraday. Essa lei nos diz que:

$$\nabla \times \mathbf{E} = - \partial \mathbf{B} / \partial t \quad (\text{Obs: O negrito representa uma relação vetorial}) \quad (1.1.1)$$

ou seja, o campo elétrico gerado por uma variação temporal de um campo magnético será estabelecido de forma que, em um anel metálico fechado, irá promover correntes que criem um campo magnético com sentido oposto ao que o está criando.

Baseado nas equações de Maxwell, Meissner e Ochsenfeld [2] realizaram uma experiência em materiais que apresentavam o estado supercondutor. Nessa experiência o material supercondutor, em forma de uma esfera, era resfriado até a temperatura de Hélio líquido com um campo magnético constante no tempo e de pequeno valor aplicado sobre a amostra. Considerando que não existia nenhuma variação temporal do campo magnético, era de se esperar que nada ocorresse. No entanto, eles observaram que quando o material passava pela temperatura crítica, todo o campo magnético era expulso do interior da amostra. Ao observar isso eles concluíram ser o perfeito diamagnetismo a propriedade fundamental do estado supercondutor. Nesse caso, a resistência zero seria uma propriedade associada ao estado supercondutor e o diamagnetismo perfeito a propriedade fundamental que o caracterizaria. Essa propriedade fundamental do diamagnetismo perfeito é denominada *Efeito Meissner*. A idéia aqui é que correntes de blindagem surgem na superfície do material supercondutor, fazendo com que o interior do mesmo apresente campo magnético nulo.

Os resultados revelados por Meissner e Ochsenfeld impressionaram os irmãos Fritz London e Heinz London que acabaram por propor as equações de London para descrever o fenômeno da supercondutividade [3]. Essas equações descrevem o efeito de blindagem magnética e prevêm quão longe o campo magnético estático poderá penetrar no material que apresente o estado supercondutor.

Paralelamente a esses acontecimentos, em 1937 Landau desenvolveu um modelo para descrever as transições de fase de segunda ordem (que envolvem a falta de calor latente). O ponto central nessa teoria foi a introdução do conceito de parâmetro de ordem. O parâmetro de ordem é uma quantidade apropriada que se anula em temperaturas maiores que  $T_C$  mas que é diferente de zero abaixo de  $T_C$ . A identificação do parâmetro de ordem é frequentemente oriunda da natureza da transição de segunda ordem. Para o caso de uma transição ferromagnética é natural identificar a magnetização espontânea,  $\mathbf{M}$ , como o parâmetro de ordem.

Com base nesse modelo, uma nova descrição sobre a transição para o estado supercondutor somente veio a aparecer em 1950 com a teoria de Ginzburg e Landau [4]. Nessa teoria eram considerados os aspectos relacionados com a transição de estado, descrevendo a supercondutividade em termos de um parâmetro de ordem correlacionado a presença do estado supercondutor. Esse parâmetro de ordem está associado à existência de uma função de onda macroscópica  $\psi(\mathbf{r})$ . Com esse novo enfoque foi possível se obter uma descrição macroscópica que englobava a proposta através dos irmãos London [3].

Nesse mesmo ano de 1950, H. Fröhlich [5] publicou um trabalho no qual pela primeira vez uma correlação microscópica era estabelecida. Nessa proposta a interação entre elétrons poderia ser mediada por fônons. Com essa idéia ele previa o Efeito Isotópico, ou seja, a variação da massa dos íons da rede ocasionaria a variação da temperatura de transição, o que foi confirmado no mesmo ano [6,7].

Historicamente um dos mais importantes passos para a formulação da primeira teoria microscópica da supercondutividade foi a formulação de Cooper [8]. Em 1956 ele demonstrou que dois elétrons, interagindo imediatamente abaixo do nível de Fermi apresentariam um estado ligado na presença de uma interação atrativa fraca. Esse modelo está relacionado com a formação de pares de Cooper.

Um ano após a publicação do trabalho de Cooper (1957), J. Bardeen, L. Cooper and J. R. Schrieffer [9] divulgaram um trabalho no qual era assumido que pares de elétrons ligados formavam a super corrente e que um “gap” de energia era formado entre o estado normal e o estado supercondutor. Os resultados oriundos da teoria de Ginzburg-Landau e da Teoria de London foram muito bem reproduzidos pela teoria de Bardeen Cooper e Schrieffer, hoje denominada teoria BCS. Considerando ser a interação atrativa entre elétrons mediada por fônons, também o efeito isotópico pode ser englobado pela teoria BCS.

Com base na teoria BCS, muitos compostos e ligas foram exaustivamente estudados, especialmente os compostos A15. Muitos deles apresentavam os sistemas denominados férmions pesados (“heavy fermions”) nos quais os elétrons supercondutores tinham uma massa efetiva de cem vezes ou mais a massa do elétron ( $100 m_e$ ).

Dentro desse quadro histórico, outros pesquisadores procuravam estudar os efeitos das vibrações da rede e sua interação com os elétrons de condução em sistemas

nos quais os orbitais atômicos fossem do tipo  $p$  ou  $d$ . Um desses efeitos de interação rede-elétrons é denominado o efeito Jahn-Teller e era o objeto de investigação de dois pesquisadores do centro de pesquisas da IBM em Zurich. Em abril de 1986, um breve artigo intitulado “Possible High  $T_c$  Superconductivity in Ba-La-Cu-O System”, escrito por J. G. Bednorz e K. A. Müller [10] iniciou a denominada “era of high-temperature superconductivity”, ou seja, a era da supercondutividade de altas temperaturas críticas. Quando o artigo apareceu impresso, muitos pesquisadores o aceitaram com uma certa reserva, afinal de contas, durante anos anteriores vários erros de interpretação de resultados foram cometidos em outras publicações. Somente quando um grupo japonês [11] e um grupo americano [12] reproduziram os resultados é que Bednorz e Muller foram levados a sério. Rapidamente, muitos outros grupos começaram a investigar essa área e a sucessão de novas e mais altas temperaturas críticas começou a ocorrer.

## 1.2 Os supercondutores de alto $T_c$ (“High $T_c$ Superconductors”).

Assim que os resultados de Bednorz e Muller foram confirmados, muitos outros grupos começaram a trabalhar intensamente nesses materiais. No começo de 1987, alguns pesquisadores produziram compostos a base de Lantânio (LaBaCuO) que apresentavam o estado supercondutor próximo de 40 K em pressões atmosféricas [13,14]. Aplicando pressão externa hidrostática sobre esse tipo de amostra obteve-se uma temperatura de transição de aproximadamente 52 K [15]. Acreditando na equivalência entre a pressão física e a pressão química, o mesmo grupo (Chu et al.) que fez a pressão física iniciou uma série de substituições químicas com átomos de menor raio iônico na posição ocupada pelo átomo de Lantânio ( $La^{+3}$ ), culminando com o aparecimento do sistema Itrio (YBaCuO) [16,17], cujo  $T_c$  é próximo de 90 K

No início dos anos de 1988 a temperatura crítica atingia um novo patamar de 110 K com a descoberta do novo sistema BiSrCaCuO [18,19] sendo imediatamente superado pelo novo sistema TlBaCaCuO [20,21,22] cuja temperatura crítica se apresentava no intervalo de 120-125 K.

Mais uma vez, estudos realizados aplicando pressão externa hidrostática no sistema TlBaCaCuO revelaram um acréscimo de  $T_c$  para valores próximos de 130 K [23]. Estudos de substituições químicas levaram em 1993 a descoberta da família HgBaCaCuO, que apresenta até os dias de hoje a mais alta temperatura crítica em

pressão atmosférica, ou seja,  $T_c$  de 135 K [24,25]. Estudos realizados com pressão externa hidrostática aplicada nestes materiais revelaram que a temperatura crítica pode atingir valores da ordem de 160 K [26].

O fato de que a pressão hidrostática proporciona um incremento de aproximadamente 30 K na temperatura crítica, nessa última família de compostos supercondutores, revela ser possível atingir essas temperaturas através da síntese de outros compostos diferentes. Até o momento, não foi encontrado esse novo composto.

Considerando apenas a cronologia das descobertas, pode-se classificar o período de 1930 até 1986 como bem representado pela supercondutividade das ligas a base de Nióbio e com o modelo BCS com orbitais do tipo  $s$  e interação elétron-fônon. A partir de 1986, passa-se a lidar com supercondutores a base de Óxido de Cobre e os orbitais passam a ser do tipo  $p$  e  $d$  com hibridizações e a interação entre os portadores não é bem estabelecida, gerando uma variedade de interpretações. Na tabela abaixo encontram-se os compostos mais representativos e suas respectivas temperaturas crítica bem como o ano de sua descoberta.

**Tabela I** - Relação dos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição.

| Número | Composto   | $T_c$ (K) | Ano  |
|--------|--|-----------|------|
| 1      | Hg   | 4.1       | 1911 |
| 2      | Pb   | 7.2       | 1913 |
| 3      | Nb   | 9.2       | 1930 |
| 4      | NbN <sub>0.96</sub>  | 15.2      | 1950 |
| 5      | Nb <sub>3</sub> Sn   | 18.1      | 1954 |
| 6      | Nb <sub>3</sub> (Al <sub>0.75</sub> Ge <sub>0.25</sub> )   | 20-21     | 1966 |
| 7      | Nb <sub>3</sub> Ga   | 20.3      | 1971 |
| 8      | Nb <sub>3</sub> Ge   | 23.2      | 1973 |
| 9      | Ba <sub>x</sub> La <sub>5-x</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>y</sub>                                       | 30-35     | 1986 |
| 9a     | (La <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> ) <sub>2</sub> Cu <sub>4-d</sub> com pressão 1 GPa                | 52        | 1986 |
| 10     | YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-d</sub>  | 92        | 1987 |
| 12     | Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>                        | 110       | 1988 |
| 13     | Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>                        | 125       | 1988 |
| 13a    | Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub> com pressão 7 GPa      | 131       | 1993 |
| 14     | HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+d</sub>                                     | 133       | 1993 |
| 14a    | HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+d</sub> com pressão 25 GPa                  | 155       | 1993 |
| 14b    | HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+d</sub> com pressão 30 GPa                  | 164       | 1994 |
| 14c    | (Hg <sub>0.8</sub> Pb <sub>0.2</sub> )Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+d</sub> | 133       | 1994 |
| 14d    | (Hg <sub>0.8</sub> Re <sub>0.2</sub> )Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+d</sub> | 133       | 1995 |
| 15     | (Hg <sub>0.8</sub> Tl <sub>0.2</sub> )Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+d</sub> | 138       | 1996 |

Referência[27].

Considerando apenas as temperaturas críticas obtidas sem o uso de pressão hidrostática, pode ser visualizado no gráfico abaixo de maneira esquemática o avanço da  $T_C$  obtido até o momento:

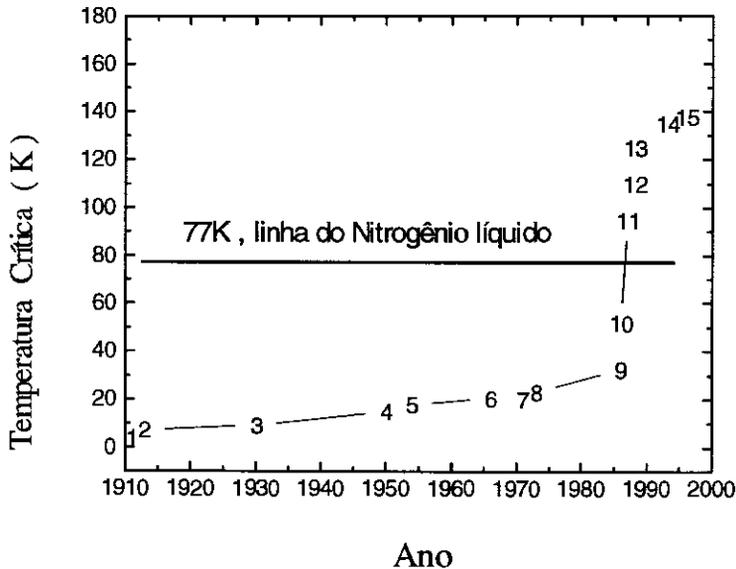


Figura 01 - Desenvolvimento cronológico das descobertas de novos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição, conforme a tabela I.

A passagem pela linha do Nitrogênio líquido representa um marco histórico, no que se refere a aplicabilidade do supercondutor, pois o custo do litro de  $N_2$  líquido representa 10% do custo do Hélio líquido, usado para resfriar os supercondutores a base de Nióbio.

### 1.3 A família Hg-12(n-1)(n)

Uma das primeiras evidências experimentais da existência da família Hg-12(n-1)n foi mostrada por S. N. Putilin et al. [29] em 1991 sintetizando compostos com a fórmula  $HgBa_2RCu_2O_{6+\delta}$  (R= elementos de terras raras tais como La, Nd, Eu, Gd, Dy e Y) [30]. Esses compostos são análogos a série Tl-12(n-1)n com n=2 não apresentavam o

estado supercondutor. Como o conteúdo de oxigênio era desconhecido os autores sugeriram que a determinação do teor adequado poderia induzir uma concentração adequada de portadores (vacâncias) nas camadas de  $\text{CuO}_2$  necessária ao aparecimento do estado supercondutor. Para as demais famílias de supercondutores a base de óxido de cobre a valência média estimada para o aparecimento da supercondutividade é  $\nu_{\text{Cu}} = 2,2$ . Essa evidência foi bem estabelecida no caso do composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . No caso da família  $\text{HgBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ , pode-se avaliar que a valência média do cobre é representada por  $\nu_{\text{Cu}} = 1,5 + \delta$ , sugerindo que a valência encontrava-se abaixo da necessária.

Uma primeira sugestão pensada para verificar o problema da valência exposta no parágrafo anterior seria a substituição do cátion  $\text{La}^{+3}$  pelo  $\text{Ca}^{+2}$ . Isso foi tentado por alguns autores acima citados utilizando a substituição parcial de  $\text{Ca}^{+2}$  por  $\text{Eu}^{+3}$  no composto  $\text{HgBa}_2\text{EuCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ , porém nenhum resultado positivo foi obtido. Como segunda sugestão para aumentar a valência média do cobre os mesmos autores pensaram em realizar a síntese de membros desta família que apresentassem um número menor de átomos de cobre ( $n=1$ ). Como nesse caso somente uma camada de  $\text{CuO}_2$  estaria presente, pequenos valores de oxigenação  $\delta$  poderiam ser suficientes para induzir a supercondutividade. Neste caso, a valência média do cobre seria dada pela expressão  $\nu_{\text{Cu}} = 2(1+\delta)$ . A síntese desse primeiro membro foi um sucesso resultando numa publicação muito importante de Putlin e colaboradores em 1993 [24].

### 1.3.1 Os supercondutores de Hg sintetizados

O processo de síntese dos supercondutores da família a base do elemento mercúrio,  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  - Hg-12(n-1)n com  $n=1,2,\dots,7$ , é um muito mais complicado que o processo de síntese dos demais supercondutores baseados em óxido de cobre. Os membros mais altos ( $n=4,5,6$  e  $7$ ) dessa família são muito difíceis de serem sintetizados. Nos primeiros estágios da pesquisa somente o membro Hg-1201 ( $n=1$ ) era sintetizado através de métodos comuns de encapsulamento ou através de técnicas de alta pressão necessária para atingir altos graus de pureza [31].

Após alguns meses de sua descoberta, os três primeiros membros ( $n=1,2$  e  $3$ ) da família  $Hg-12(n-1)n$  começaram a ser sintetizados através de reações sólidas realizadas dentro de tubos selados de quartzo. Esses compostos apresentavam-se na forma monofásica, confirmando o sucesso do processo de síntese [32,33]. A necessidade de encapsulamento provinha do fato de que numa reação sólida, envolvendo  $HgO$ , durante o aquecimento ocorria a decomposição do óxido de mercúrio em vapor de  $Hg$  e oxigênio. Realizando a reação em um ambiente aberto, essa decomposição leva a saída do vapor de mercúrio para a atmosfera, perdendo-se com isso a estequiometria original do composto e prejudicando a formação do mesmo. Encapsulando o composto numa ampola de quartzo esse vapor se mantém dentro da mesma proporcionando a manutenção da estequiometria original. O uso de altas pressões na síntese provocava o mesmo efeito que o encapsulamento, ou seja, evita-se a perda do vapor de mercúrio para a atmosfera preservando a estequiometria original dos reagentes.

As amostras produzidas no início de 1994 eram geralmente feitas através da mistura direta dos reagentes com o subsequente tratamento térmico em ampola de quartzo ou forno de alta pressão ou através do uso da mistura de um precursor previamente tratado com o óxido de mercúrio. No primeiro caso, reação direta dos reagentes, a mistura inicial em geral continha oxianions (carbonatos, nitratos, etc.) ou água, o que na presença de um volume fechado acabava por prejudicar significativamente a composição de fases das amostras preparadas, suprimindo a fase supercondutora.

Um notável avanço foi constatado nas amostras produzidas através do método de encapsulamento em tubo de quartzo, quando os pesquisadores passaram a usar na reação sólida a mistura de  $HgO$  com um precursor previamente preparado. O chamado precursor nada mais era que a mistura estequiométrica de varios carbonatos, nitratos ou óxidos excetuando o  $HgO$ . Produzindo um composto (precursor) com a estequiometria correta para a futura mistura com o óxido de mercúrio  $HgO$  foi possível obter uma homogeneidade mais eficiente dos reagentes antes da síntese final em uma ampola selada de quartzo. Essa preparação de precursores (sem o  $HgO$ ) mostrou-se muito sensível a presença de  $CO_2$  na atmosfera. Consequentemente, todas as operações deveriam ser efetuadas em ambientes selados com a presença de atmosfera inerte ( $N_2$  ou  $Ar$ ).

### 1.3.2 Os supercondutores de Hg dopado com Renio - Hg,Re.

Para entender melhor a formação desse composto, deve-se visualizar a estrutura dessa família cuidadosamente. Abaixo a estrutura típica dessa família é reproduzida:

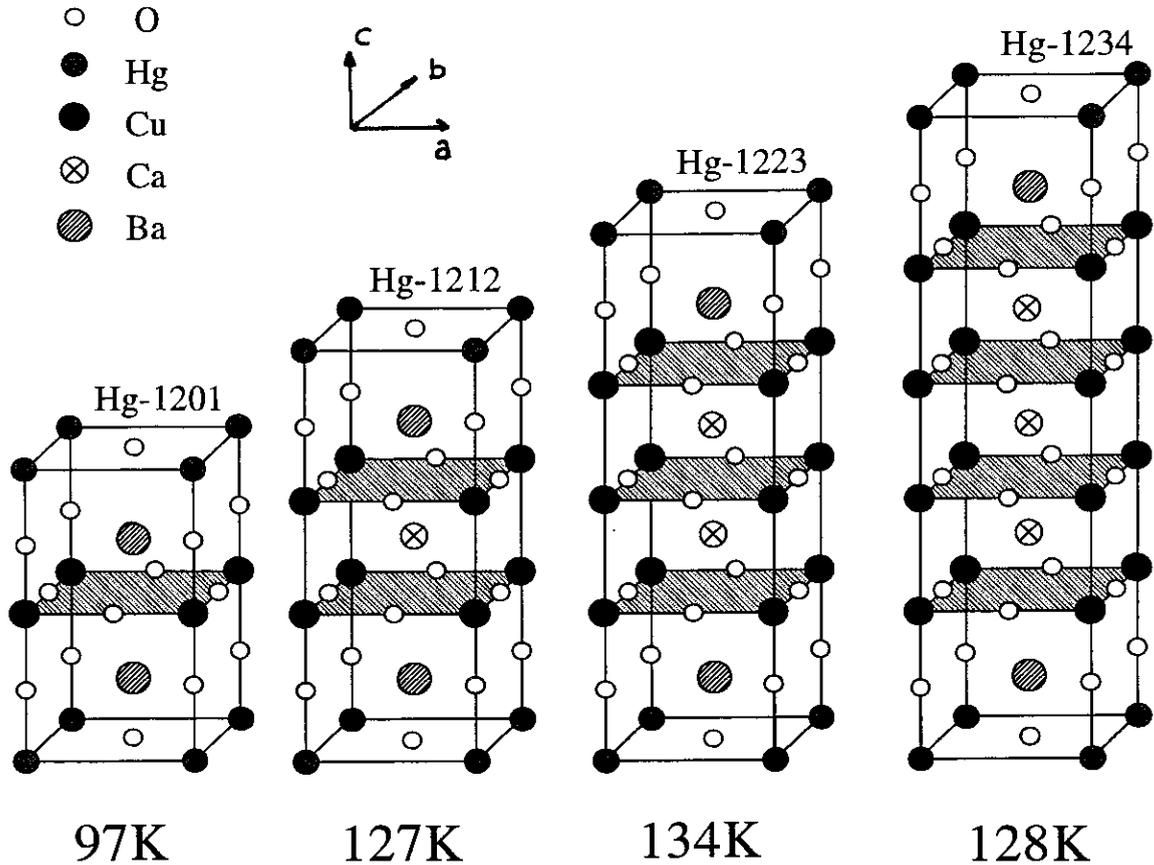


Figura 02 - Estruturas cristalinas da família  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta} \rightarrow \text{Hg-12}(n-1)n$ . Da esquerda para a direita temos  $n=1, n=2, n=3$  e  $n=4$ , sendo o  $T_C$  indicado abaixo da estrutura. Todas estruturas tem simetria  $P4/mmm$  e os planos Cu-O são ressaltados.

O plano de Cu-O é dito ser o plano de cargas no qual ocorre a supercondutividade e o plano de Hg-O é denominado como reservatório de cargas. A idéia do reservatório é a de que as cargas seriam injetadas no plano de Hg-O para o plano Cu-O através da ligação do orbital  $p$  do oxigênio apical (oxigênio que está posicionado imediatamente a cima do cobre pertencente ao plano Cu-O).

Como foi visto no item anterior, a produção de amostras puras e monofásicas passa pela manipulação dos reagentes ou precursores em atmosferas controladas e principalmente isentas de  $\text{CO}_2$ . A contaminação com esse gás ( $\text{CO}_2$ ) se dá principalmente pela alta reatividade do Ba presente na estrutura dessa família de supercondutores.

A substituição do carbono pelo mercúrio foi inicialmente observada por E. M. Kopnin et al. [34] que produziu amostras do tipo Hg-1223 (n=3) oriundas de carbonatos e através de fornos de alta pressão e alta temperatura. As amostras Hg-1223 exibiam baixo  $T_C$  e a supercondutividade era suprimida em amostras de Hg-1234 (n=4). Nesse caso foi constatado uma evidência da substituição de  $[\text{HgO}_2]^{-2}$  por  $[\text{CO}_3]^{-2}$ . Além disso, uma nova prova dessa substituição foi fornecida através de estudos de difração de neutron no composto Hg-1201 [35]. Como esperado, a fase exibia um fator de Debye-Waller muito grande para o Hg (1.37Å), sendo que o  $T_C$  era mais baixo que o reportado na literatura (91 K comparado com 96-97 K). A substituição do carbono (C) pelo mercúrio (Hg) era a causa desse problema, pois o carbono induzia distorções locais na camada de  $(\text{CuO}_2)$ . Essas distorções modificavam a posição do cation de Cu destituindo-o da valência média ótima desejada para maximizar o valor de  $T_C$ . Foi constatado nesses trabalhos que a curva da variação do parâmetro  $a$  como função  $T_C$  era ligeiramente deslocada para baixos valores, quando a substituição de carbono (C) ocorria.

De modo geral, muitos pesquisadores indicaram que a substituição do mercúrio (Hg) por um cation de mais alta valência poderia estabilizar a estrutura dessa família, coibindo a entrada do carbono (C) na posição do próprio mercúrio. Shimoyama et al. [36] trabalhou com vários elementos da mesma série tendo encontrado no rênio (Re) a melhor substituição. Yamaura et al. [37] foram os primeiros autores que indicaram a preferência do Re pelo sítio do Hg ao invés do Cu, como foi tentado inicialmente [36]. Neste caso o Re se localiza no plano de HgO assumindo uma coordenação octaédrica como os oxigênios, tal como  $\text{ReO}_6$ . Na figura abaixo o composto Hg-1223 e Hg,Re-1223 (n=3) são comparados.

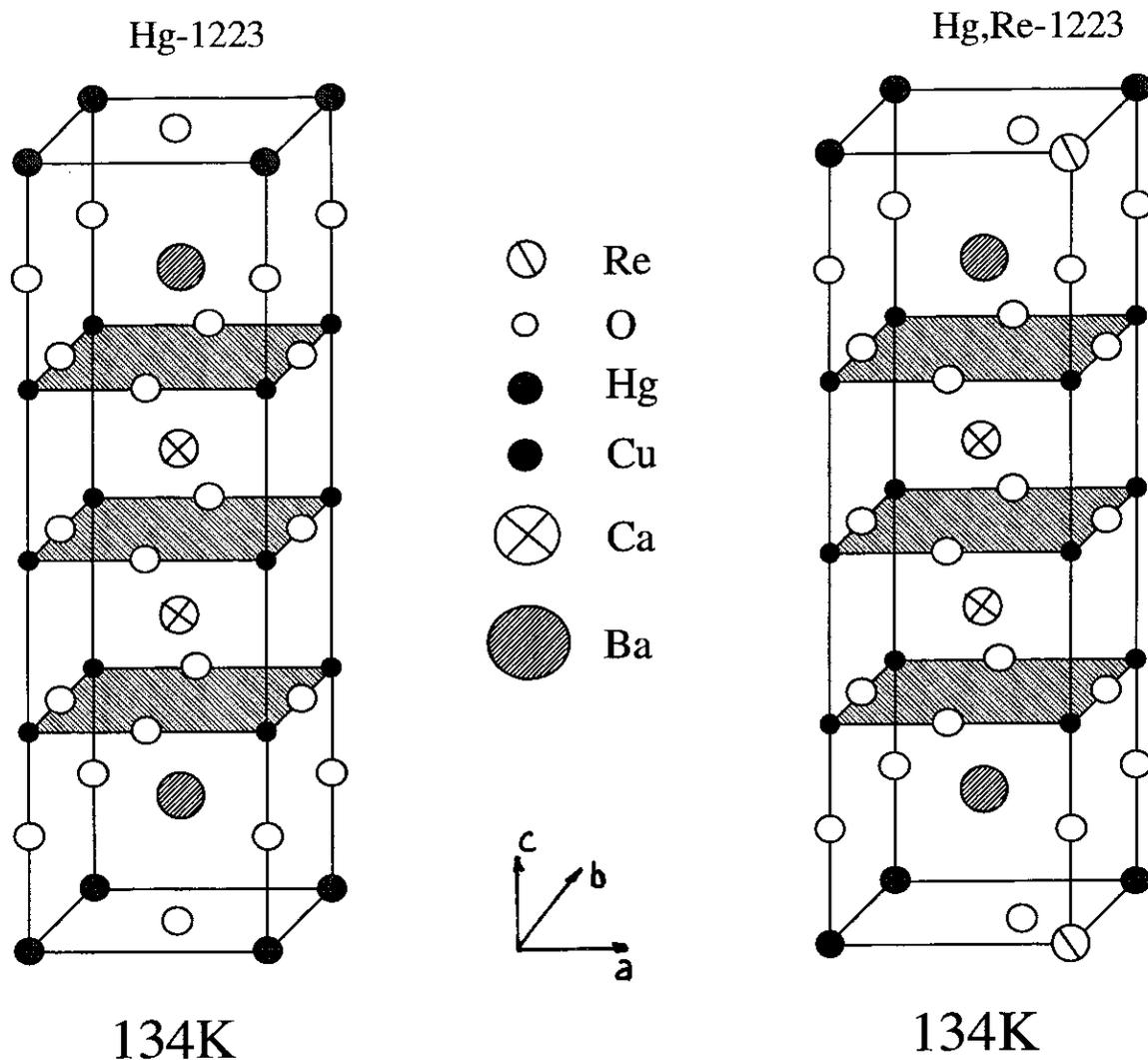


Figura 03 - Célula unitária dos compostos Hg-1223 e Hg,Re-1223. As respectivas temperaturas de transição acham-se indicadas abaixo da estrutura.

A grande vantagem da adição de Re no lugar do Hg é o fato deste evitar a contaminação do carbono. A concentração ideal para que isso ocorra é a de 25% de Re para 75% de Hg [38,39,40]. Nesta concentração temos praticamente um átomo de Re para cada célula primitiva do composto, evitando com isso qualquer possibilidade de contaminação com o carbono. A solubilidade do Re nesse composto atinge 30%, sendo que no decorrer deste trabalho mostrar-se-á que a concentração de 18% nominal é a mais adequada para a produção de amostras com as melhores propriedades físicas.

No caso da substituição com Re, também pode-se utilizar as técnicas de encapsulamento em ampola de quartzo bem como o uso de alta pressão e alta

temperatura em fornos de pressão. Para o caso de encapsulamento em ampola de quartzo, a substituição com Re permite que o precursor seja manipulado em uma atmosfera comum tomando-se o cuidado apenas de não contaminar o precursor com água.

Os primeiros testes realizados em ICMA-Barcelona por A. Sin [41] revelaram que preparando diversas amostras num mesmo tratamento térmico, apenas a amostra com 18% de Re na composição nominal apresentava fase única e a maior temperatura crítica. Na seqüência de trabalhos desenvolvidos percebeu-se que o desconhecimento da pressão no interior da ampola estava causando explosões esporádicas, além de lançar uma grande dúvida sobre que parâmetros seriam importantes na síntese das amostras dopadas com Re. Colocando a questão de outra forma, pode-se dizer que: com o uso da técnica de ampola selada de quartzo, denominada CEM (“Common Encapsulation Methods”), alguns problemas passaram a existir, a saber:

1. *Como determinar a pressão dos gases (oriundos da decomposição do HgO) dentro da ampola para se evitar uma explosão?*
2. *Qual a relação entre o volume ocupado pela amostra e o volume vazio oferecido pela ampola ? (Fator de preenchimento - ff)*
3. *Qual a influência da pressão parcial de oxigênio oriundo da decomposição do precursor sobre a síntese?*
4. *Qual a influência da pressão parcial de mercúrio sobre a síntese? (Fator de preenchimento ligado ao mercúrio -  $ff_{Hg}$ )*

Muitas dessas perguntas passam a encontrar respostas no decorrer deste trabalho utilizando uma nova técnica denominada “Análise Termobarométrica” criada por A.G. Cunha e A. Sin [41,42]. Essa nova técnica teve um grande desenvolvimento durante os anos de 1997 até 1998 auxiliando em muito este trabalho, porém ainda existem muitas perguntas a serem respondidas e muito trabalho a ser realizado.

## 1.4 O estado supercondutor na matéria

Podemos caracterizar o estado supercondutor através de uma interpretação macroscópica (termodinâmica) ou microscópica (quântica). No caso dos supercondutores de alta temperatura crítica (“High  $T_C$ ”) a interpretação microscópica ainda é alvo de muita investigação, pois até o momento não é clara a origem do acoplamento entre os portadores de carga. No entanto, o conhecimento da teoria BCS é muito importante, pois seja qual for o modelo que descreva a supercondutividade em compostos não metálicos (a base de Cu-O), a teoria BCS deverá ser contemplada como um caso particular desse modelo.

Na teoria BCS, o estado supercondutor em metais pode ser descrito muito bem pelo conceito de formação de um “gap” de energia próximo a superfície de Fermi. Esse “gap” está relacionado diretamente com a interação que acopla os portadores de carga em um metal, ou seja, os elétrons. Para entender o conceito básico de uma interação atrativa entre dois elétrons, deve-se refazer o caminho de Cooper, sendo que para tanto um diagrama esquemático é proposto abaixo ref.[43]:

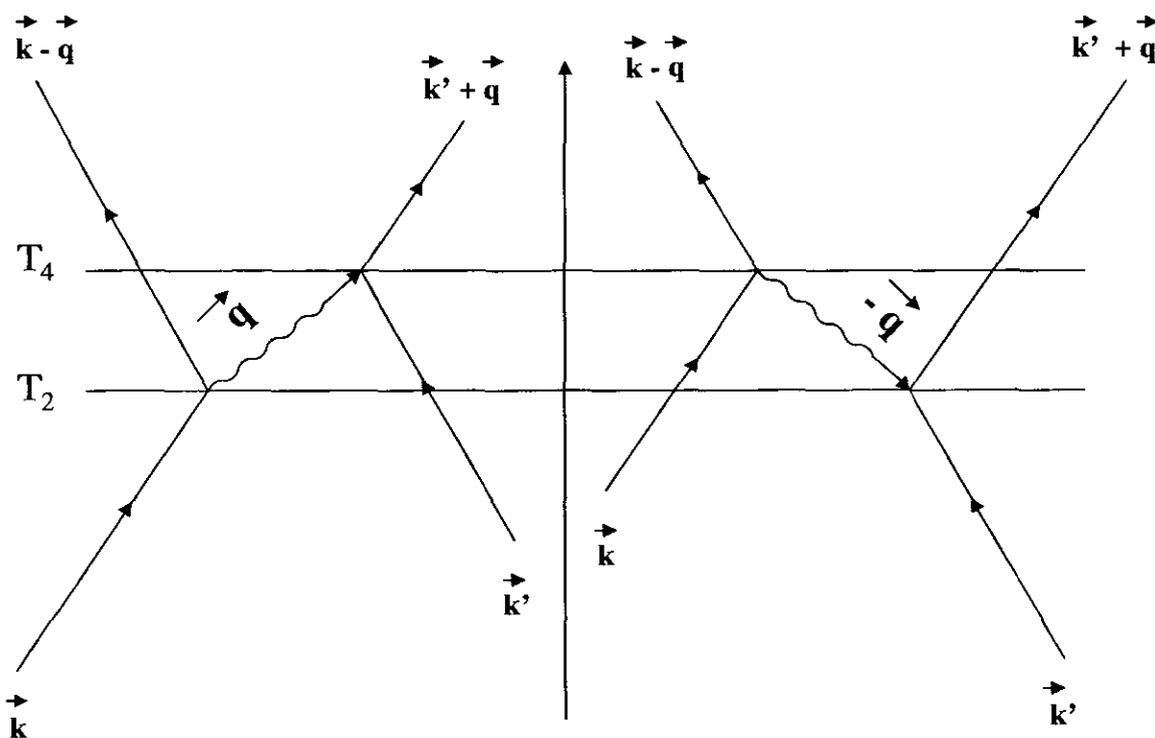


Figura 04 - Diagrama esquemático da interação entre dois elétrons.

Pode-se entender a interação dividindo-a em etapas, a saber:

1. Considerando o lado esquerdo, no tempo  $T_2$  a energia total é  $E_2 = E_{k-q} + E_q + E_{k'}$ .
2. Considerando novamente o lado esquerdo, em  $T_4$  temos  $E_4 = E_{k-q} + E_{k'+q}$
3. Considerando o lado direito, em  $T_2$  temos  $E_2 = E_k + E_{-q} + E_{k'+q}$ .
4. Considerando o lado direito ainda, em  $T_4$  temos  $E_4 = E_{k-q} + E_{k'+q}$ .

No intervalo intermediário entre  $T_2$  e  $T_4$ , a energia precisa ser conservada somente com o princípio da incerteza  $\Delta E \times \Delta t \geq h/2\pi$ . Se for considerado que a interação é mediada por fonons, a energia de interação pode ser calculada usando a energia de Debye,  $k_B\theta_D = \omega_D h/2\pi$ , proporcionando uma reabsorção do fonon no tempo:

$$\Delta t = T_4 - T_2 \approx h/(2\pi k_B \theta_D) = 3 \times 10^{-13} \text{ s} \quad (1.4.1)$$

ou seja, o fonon deve ser reabsorvido durante o tempo de uma oscilação da rede. Sendo isso pouco provável, ocorre uma não conservação de energia durante o estado intermediário que é denominado de processo virtual sendo os fonons envolvidos denominados de fonos virtuais, uma vez que seu tempo de vida é limitado pelo princípio de incerteza. Os processos virtuais são as principais fontes de acoplamento entre elétron e fonos. Se a energia de Debye for substituída por outra com maior valor, o tempo de interação tornar-se-á menor ainda, não cabendo a mediação de fonons no processo.

Considerando o processo de interação elétron-fonon um processo que pode ser tratado através da teoria de perturbação, pode-se escrever a Hamiltoniana de dois elétrons como:

$$H = H_0 + H_1 \quad (1.4.2)$$

onde  $H_0$  representa a energia cinética dos dois elétrons livres e o termo  $H_1$  representa a interação entre ambos. Pode-se escrever  $H_1$  como sendo,

$$H_1 = M^2 / (E_1 - E_2) \quad (1.4.3)$$

onde  $M$  é o elemento de matriz,  $E_1 (E_k + E_{k'})$  é a energia do estado inicial e  $E_2$  a energia do estado intermediário definida em (1) com  $E_q = \omega_q h/2\pi$ .

Considerando o processo descrito na parte esquerda da figura 04 e fazendo as substituições na expressão (1.4.3) encontra-se a expressão abaixo:

$$H_I(\text{esquerda}) = \sum_k \{M^2 / [(E_k - E_{k-q}) + (\omega_q h/2\pi)]\} \quad (1.4.4)$$

Levando em conta que o processo descrito na lado direito da figura 04 também pode ocorrer, tem-se que os elétrons no estado  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  podem também ser espalhados para estados  $\mathbf{k}-\mathbf{q}$  e  $\mathbf{k}'+\mathbf{q}$  se  $\mathbf{k}'$  emitindo um fonon de vetor de onda  $-\mathbf{q}$ , que é absorvido por  $\mathbf{k}$ . Neste caso tem-se a seguinte descrição do processo:

$$H_I(\text{direita}) = \sum_k \{-M^2 / [(E_k - E_{k-q}) + (\omega_q h/2\pi)]\} \quad (1.4.5)$$

A energia total ganha durante o processo de espalhamento do estado  $(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  para  $(\mathbf{k}-\mathbf{q}, \mathbf{k}'+\mathbf{q})$  é representada pela soma dos dois processos, a saber:

$$H_I = \sum_k \{(h\omega_q M^2) / \pi[(E_k - E_{k-q})^2 - (\omega_q h/2\pi)^2]\} \quad (1.4.6)$$

Esta é a forma geral da Hamiltoniana de interação elétron-fonon onde  $\omega_q h/2\pi$  é a energia trocada através do fonon ( $\approx 0.02$  eV). Para que a interação seja atrativa o termo  $H_I$  deve ser negativo, ou seja:

$$E_k - E_{k-q} < (\omega_q h/2\pi) \quad (1.4.7)$$

que é uma condição que possibilita a interação atrativa entre dois elétrons. Neste caso percebe-se que a diferença de energia entre os elétrons deve ser menor que a energia envolvida pelo mediador da interação. Usando o princípio de Pauli, pode-se prever que os estados envolvidos nesse espalhamento devem ser aqueles próximos a superfície de Fermi e os spins envolvidos devem ser opostos,  $\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$ .

Para entender melhor este problema, vamos tomar a energia livre de elétrons adicionais colocados em estados próximos ao mar de Fermi e em  $T=0$ . A Hamiltoniana, funções de onda e autoenergias são:

$$H_0 = -\hbar^2 \nabla^2 / 8\pi^2 m \quad (1.4.8a)$$

$$\varphi_0 = e^{ik \cdot r} \quad (1.4.8b)$$

$$\epsilon_k = \hbar^2 k^2 / 8\pi^2 m \quad (1.4.8c)$$

Se esses elétrons adicionais não interagem, esses elétrons deverão satisfazer a mesma Hamiltoniana e a energia dos níveis deverá ser descrita pela equação (1.4.8c). Considerando a existência da interação ( $H_I$ ) entre os elétrons, outros elétrons do mar de Fermi participarão dessa interação somente se um dos elétrons que participa da interação for oriundo de um estado muito próximo e imediatamente abaixo ao nível de Fermi. Portanto, a Hamiltoniana será descrita como :

$$H = H_0 + H_I \quad (1.4.8d)$$

Vamos tomar as coordenadas do centro de massa desses elétrons como sendo descrita por  $\rho = r_1 - r_2$  e também vamos lembrar que o princípio de exclusão permite que só estados  $k > k_F$  estejam acessíveis a esse par de elétrons. Neste caso, podemos definir a energia no nível de Fermi como sendo  $\epsilon_k = 0$ .

Sendo assim, podemos descrever o sistema como:

$$\varphi(\rho) = \sum_k a_k \cdot e^{-ik \cdot \rho} = \sum_k a_k \cdot e^{+ik \cdot (r_1 - r_2)} = \sum_k a_k \cdot e^{i(+k) \cdot r_1} e^{i(-k) \cdot r_2} \quad (1.4.8e)$$

A energia do estado fundamental (estado ligado) pode ser obtida quando calculamos os termos da Hamiltoniana completa e observamos alguns detalhes, a saber:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = \langle \varphi | H_0 | \varphi \rangle + \langle \varphi | H_I | \varphi \rangle = W \quad (1.4.8f)$$

ou seja, multiplicando o lado esquerdo da equação (1.4.8f) por uma onda plana complexo conjugada, integrando sobre todo o espaço e usando a condição de ortogonalidade nos obteremos a seguinte expressão:

$$2\varepsilon_{k'} \cdot a_{k'} + \sum_k \int e^{-ik' \cdot \rho} H_I e^{+ik \cdot \rho} dt = W a_{k'} \quad (1.4.8g)$$

onde,

$$\langle \varphi | H_I | \varphi \rangle = V_{kk'} = \int e^{-ik' \cdot \rho} H_I e^{-ik \cdot \rho} dt \quad (1.4.8h)$$

Portanto, substituindo (1.4.8h) em (1.4.8g) obteremos a equação descrita abaixo para o problema, a saber:

$$(W - 2\varepsilon_{k'}) \cdot a_{k'} = \sum_k V_{kk'} \cdot a_{k'} \quad (1.4.8i)$$

Se considerarmos ser o potencial atrativo e constante até um determinado valor de corte ( $\omega_C h/2\pi$ ) e nulo para valores de energia superiores a esse limite, ou seja,

$$V_{kk'} = \text{constante} = V \text{ para } \varepsilon_k < \omega_C h/2\pi \quad (1.4.9)$$

$$V_{kk'} = 0 \text{ para } \varepsilon_k > \omega_C h/2\pi \quad (1.4.9a)$$

Nos teremos a seguinte condição :

$$\sum_k V_{kk'} \cdot a_{k'} = c \quad \Rightarrow \quad (W - 2\varepsilon_{k'}) \cdot a_{k'} = c \quad (1.4.9b)$$

que nos leva a seguinte conclusão :

$$a_{k'} = c/(W - 2\varepsilon_{k'}) \quad (1.4.9c)$$

Sendo assim, se substituirmos (1.4.9c) em (1.4.9b) obteremos a seguinte expressão :

$$c = \sum_k V_{kk'} \cdot a_{k'} = \sum_k V_{kk'} c / (W - 2\varepsilon_{k'}) \Rightarrow 1 = \sum_k V_{kk'} \cdot (W - 2\varepsilon_{k'})^{-1} \quad (1.4.9d)$$

Lembrando que a somatória só se relaciona a valores acima do nível de Fermi e limitados por um valor de corte, podemos escrever a mesma como abaixo :

$$1 = \sum_{\varepsilon < \hbar\omega} V_{kk'} \cdot (W - 2\varepsilon_{k'})^{-1} \quad (1.4.9e)$$

sendo que, se considerarmos a densidade de estados próximo do nível de Fermi como expressa pela aproximação abaixo :

$$N(E) \approx \text{constante} = N(0) \text{ para } \varepsilon_k < \omega_C \hbar/2\pi \quad (1.4.10)$$

Nos podemos escrever a expressão (1.4.10) como sendo :

$$\frac{1}{V} = \int_0^{\hbar\omega} \frac{N(0)d\varepsilon}{W - 2\varepsilon} \quad (1.4.10a)$$

Manipulando a equação (1.4.10a) e integrando sobre o espectro de energia (0 até  $\hbar\omega_C$ ) limitado por uma frequência de corte (as vezes é usado Debye) obtêm-se o resultado previsto por Cooper para a formação de um estado ligado entre os elétrons próximos ao nível de Fermi;

$$W = -2(\omega_C \hbar/2\pi) [\exp(2/N(0)|V|) - 1]^{-1} \quad (1.4.11)$$

sendo que, para o caso do produto  $N(0)|V| \ll 1$  essa mesma expressão se reduz ,

$$W = -2(\omega_C \hbar/2\pi) \exp(-2/N(0)|V|) \quad (1.4.12)$$

que já se aproxima muito da expressão obtida para o modulo da energia de interação, quando usamos a teoria BCS e fazemos a mesma aproximação [27,28,43]:

$$\Delta = (\omega_C h/2\pi) / \sinh(1/N(0)|V|) \quad (1.4.13)$$

$$N(0)|V| \ll 1 \rightarrow \Delta = 2(\omega_C h/2\pi) \exp(-1/N(0)|V|) \quad (1.4.14)$$

Para o caso do estado fundamental descrito na teoria BCS a densidade de estados, tomada próximo ao nível de Fermi, passa a ter um peso fundamental, como pode ser conferido na expressão abaixo descrita:

$$W = -2N(0)(\omega_C h/2\pi)^2 \exp(-2/N(0)V) \quad (1.4.15)$$

Ainda considerando a teoria BCS, pode-se avaliar a temperatura crítica através da aproximação abaixo;

$$k_B T_C \approx 1,134 (\omega_C h/2\pi) \exp(-1/N(0)V) \quad (1.4.16)$$

fazendo  $\omega_C = \omega_D$  e passando  $k_B$  para o outro lado teremos:

$$T_C \approx 1,134 \theta_D \exp(-1/N(0)V) \quad (1.4.17)$$

A comparação numérica entre a expressão (1.4.13) e a expressão (1.4.16) fornece uma relação prática muito usada, a saber:

$$\Delta_0 = 1.76 k_B T_C \quad (\Delta_0 = \Delta(T=0) \text{ calculado em } T = 0K) \quad (1.4.18)$$

O cálculo do “gap” de energia que se forma próximo da superfície de Fermi deve considerar os elétrons que tenham energias  $E_k < \omega_C \hbar/2\pi$  para  $E_k < E_F$ , logo assim, a energia do “gap” é calculada conforme expressão abaixo:

$$E_g = 2\Delta_0 \quad (1.4.19)$$

o que nos leva a seguinte relação final:

$$2\Delta_0 = \beta k_B T_C \quad (\text{onde } \beta \approx 3.5) \quad (1.4.20)$$

O conhecimento do “gap” proporciona possibilidades de fazer previsões sobre outras propriedades do estado supercondutor. Vejamos abaixo algumas das mais comuns propriedades [27,28,43]:

$$\Delta(T) = 1,74\Delta(T=0)[1-(T/T_C)]^{1/2} \quad (1.4.21)$$

$$I_j(T) = [\pi\Delta(T)/(2eR_N)]\tanh[\Delta(T)/(2k_B T)] \quad (1.4.22)$$

$$E_N - E_S = N(E)[\Delta(T=0)]^2/2 = [\mu_0 H_C^2(T=0)]/2 \quad (1.4.23)$$

onde (1.4.21) fornece a dependência do “gap” com a temperatura que devido a equação (1.4.23) reflete a mesma dependência para o campo crítico termodinâmico ( $H_C$ ). A equação (1.4.22) mostra a dependência da corrente Josephson ( $I_j$ ) com a temperatura.

## 1.5 O efeito da pressão hidrostática sobre as propriedades físicas.

### 1.5.1 Introdução.

Uma grande quantidade de trabalhos publicados em supercondutores de alto  $T_C$  tem sido produzidos usando técnicas de pressão externa para realizar estudos de propriedades de transporte e propriedades magnéticas em geral. O uso de técnicas de pressão é muito vantajoso, pois neste caso podemos reduzir as distâncias atômicas sem que se faça uso de qualquer elemento químico, o que geralmente causa modificações nas propriedades eletrônicas dos compostos. Os recentes experimentos desenvolvidos usando técnicas de pressão tornaram possíveis obter dados que podem ser comparados com os oriundos de medidas realizadas em pressão ambiente.

Os experimentos com uso de pressão podem ser divididos em três ramos diferentes considerando o tipo de pressão usada, a saber: :

1. *Pressão hidrostática*
2. *Pressão quasi-hidroestática.*
3. *Pressão uniaxial*

Para o caso de um sistema com pressão hidrostática, temos como exemplo típico o gás Hélio dentro de um cilindro com um pistão móvel. Além desse, temos o caso clássico de um cilindro com um pistão móvel dentro do qual coloca-se um meio líquido transmissor da pressão que é considerado hidrostático. O conceito de meio hidrostático aqui provém do fato de não ocorrerem tensões que tornariam o meio anisotrópico sob o ponto de vista de tensões mecânicas aplicadas.

No segundo caso, sistema quasi-hidroestático, temos o uso de meios líquidos ou sólidos com reduzida granularidade como meio transmissor da pressão. Em baixas pressões ( $P < 2$  GPa) esses sistemas comportam-se como hidrostáticos. Somente com o uso de altas pressões ( $P > 30$  GPa) podem ocorrer respostas não hidrostáticas, portanto aparecendo tensões que tornam o meio não isotrópico.

No terceiro caso, sistemas uniaxiais, temos como objetivo o estudo de pressões uniaxiais em cristais, portanto o emprego de um meio transmissor isotrópico perde sentido. Os métodos mais comuns usam as variações das dimensões das amostras, que ocorrem quando variamos a temperatura da mesma, como a idéia básica para proporcionar o aparecimento de tensões em determinadas direções.

A grande maioria dos resultados relatados na literatura são originários de experimentos de pressão hidrostática em faixas de valores que vão desde 0.1 GPa até 50 GPa (1 GPa = 10 kbar). O objetivo desses experimentos tem sido o de correlacionar a variação da distância entre o cobre e o oxigênio (Cu-O) e a temperatura crítica. Muitos estudos levam em consideração que a distância entre o átomo de oxigênio dito *apical* e o átomo de cobre é um fator determinante da temperatura crítica, porém ao longo do tempo essa correlação simples tem se mostrado inconsistente. Modelos mais elaborados levam em consideração que a mudança do termo de “*hopping*” ( $t$ ) na Hamiltoniana de Hubbard com a pressão tem sido o principal indicativo do aumento de  $T_C$ .

O parágrafo anterior nos dá uma idéia da importância dos experimentos realizados com pressões externas, pois seja qual for o modelo proposto a variação de  $T_C$  promovida pela pressão externa hidrostática deve ser consistente com o mesmo.

Nos itens que se seguem tentou-se compilar os diversos experimentos realizados nas distintas famílias de supercondutores de alto  $T_C$  conhecidas [44].

### 1.5.2 Sistema a base de Lantânio.

O primeiro sistema descoberto da família dos supercondutores cerâmicos a base de óxido de cobre foi o  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Uma grande quantidade de trabalhos com pressões externas foram realizados neste sistema. Como já foi mencionado anteriormente, a confiabilidade dos resultados obtidos através do uso de pressões externas depende do tipo de aparato e da qualidade das amostras usadas na medida. O sistema mais geral desse composto é descrito como  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}$ ). É conveniente ressaltar que nesse sistema o efeito da pressão externa sobre a temperatura crítica é muito sensível a simetria do cristal. Existem vários resultados obtidos na literatura sobre medidas de resistência usando métodos hidrostáticos e quase-hidrostáticos, células cilíndricas de CuBe com pistão, método de Bridgman com um

meio líquido transmissor. Procurou-se relacionar vários desses resultados associados ao efeito da pressão nesse sistema na tabela II transcrita abaixo.

**Tabela II** – Resultados obtidos na literatura para o sistema La(Sr,Ba)CuO. Todas as amostras se apresentavam na forma policristalina.

| Composto   | T <sub>C</sub> (K) | Max P (GPa) | Método | dT <sub>C</sub> /dP (K/GPa) | Referência |
|--|--------------------|-------------|--------|-----------------------------|------------|
| La <sub>1,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> CuO <sub>4</sub>   | 38.0               | 2.0         | P,ρ    | 1.9                         | 46         |
| La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>     | 32.0               | 1.4         | P,ρ    | -----                       | 47         |
| x=0.08   | 25.0               | 1.4         | P,ρ    | 4.25                        | “          |
| x=0.12   | 33.0               | 1.4         | P,ρ    | 3.82                        | “          |
| x=0.16   | 37.0               | 1.4         | P,ρ    | 3.18                        | “          |
| x=0.20   | 35.0               | 1.4         | P,ρ    | 2.66                        | “          |
| x=0.24   | 20.0               | 1.4         | P,ρ    | 3.2                         | “          |
| La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>     | 32.0               | 1.6         | P,ρ    | 8.0                         | 48         |
| La <sub>1,85</sub> Sr <sub>0,15</sub> CuO <sub>4</sub> | 35.0               | 2.0         | P,ρ    | 3.1                         | 49         |
| La <sub>2</sub> Cu <sub>1,02</sub> O <sub>4-y</sub>    | 37.0               | 1.8         | P,ρ    | 2.3                         | 50         |
| La <sub>2</sub> Cu <sub>1,02</sub> O <sub>4-y</sub>    | 37.0               | 4.0         | B,ρ    | 2.5                         | 50         |
| La <sub>2</sub> CuO <sub>4+d</sub>                     | 40.0               | 1.8         | P,ρ    | 0.8-8.0                     | 51         |
| La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>                       | 41.5               | 1.7         | P,ρ    | 5.0                         | 52         |
| La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>4</sub>     | ----               | 1.7         | P,ρ    | ----                        | 53         |
| x=0.050  | ----               | ----        | P,ρ    | 1.9                         | “          |
| x=0.080  | ----               | ----        | P,ρ    | 1.9(2)                      | “          |
| x=0.120  | ----               | ----        | P,ρ    | 6.0(2)                      | “          |
| x=0.125  | ----               | ----        | P,ρ    | 6.3(1)                      | “          |
| x=0.145  | ----               | ----        | P,ρ    | 4.6(1.1)                    | “          |
| x=0.175  | ----               | ----        | P,ρ    | 2.6(6)                      | “          |
| x=0.250  | ----               | ----        | P,ρ    | 0.2(5)                      | “          |

P - corresponde a uma célula cilíndrica com meio hidrostático líquido.

B - corresponde a uma célula de pressão de Bridgman.

ρ - corresponde a medidas de resistência elétrica.

### 1.5.3 O sistema a base de Ítrio.

#### O sistema YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7+δ</sub> - Y-123.

O efeito da pressão externa sobre a temperatura crítica (T<sub>C</sub>) no composto YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (Y-123) depende do conteúdo de oxigênio presente na amostra. Além disso, a substituição do Ítrio (Y) por outra terra rara também revela mudanças na temperatura crítica. A substituição do elemento Cu que pertence aos metais de transição por outros elementos afeta T<sub>C</sub> de modo significativo. Na tabela III a seguir encontram-se resumidos alguns resultados encontrados na literatura para amostras sem substituição parcial do Ítrio.

**Tabela III – Resultados sobre  $YBa_2Cu_3O_{7+x}$  obtidos na literatura .**

| Composto       | Conformação    | $T_C$ (K) | Max P (GPa) | Método    | $dT_C/dP$ (K/GPa) | Referências |
|----------------|----------------|-----------|-------------|-----------|-------------------|-------------|
| $YBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 93        | 2.0         | P, $\rho$ | $\approx 1$       | 54          |
| $YBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 94        | 0.8         | G, $\rho$ | $\approx 0.7$     | 55          |
| $YBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 92        | 0.4         | P, $\rho$ | 0.4               | 56          |
| $YBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 90        | 1.8         | P, $\rho$ | 0.9               | 57          |
| $YBa_2Cu_3O_y$ | monocristal    | 89        | 1.8         | P, $\rho$ | 1.0               | 58          |
| $YBa_2Cu_3O_y$ | monocristal    | 90        | 13.2        | D, $\rho$ | 0.64              | 59          |

P - corresponde a célula cilíndrica com meio hidrostático líquido.

D - corresponde a célula de diamante usando meio hidrostático líquido.

G - corresponde a célula cilíndrica com o meio gasoso.

$\rho$  - corresponde a medidas de resistência da amostra.

Na tabela IV, abaixo descrita, relacionam-se amostras submetidas a variação de pressão e que apresentam a substituição do elemento Ítrio (Y) por outro átomo comparado com o próprio  $YBaCuO$ .

**Tabela IV – Resultados sobre  $(M=Y,Gd,Eu,Yb,Nd)Ba_2Cu_3O_{7+x}$  obtidos na literatura.**

| Composto        | Conformação    | $T_C$ (K) | Max P (GPa) | Método    | $dT_C/dP$ (K/GPa) | Referência |
|-----------------|----------------|-----------|-------------|-----------|-------------------|------------|
| $YBa_2Cu_3O_y$  | policristalina | 92        | 1.6         | P, $\rho$ | 0.4               | 56         |
| $YBa_2Cu_3O_y$  | policristalina | 90        | 1.8         | P, $\rho$ | 0.9               | 57         |
| $GdBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 94        | 1.7         | P, $\rho$ | 1.3               | “          |
| $GdBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 94        | 1.6         | P, $\rho$ | 0.9               | 56         |
| $ErBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 91        | 1.6         | P, $\rho$ | 1.4               | 57         |
| $YbBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 88        | 1.9         | P, $\rho$ | 1.9               | “          |
| $EuBa_2Cu_3O_y$ | policristalina | 90        | 1.6         | P, $\rho$ | 1.5               | 60         |
| $EuBa_2Cu_3O_y$ | monocristal    | 94        | 1.6         | P, $\rho$ | 1.2               | 61         |
| $NdBa_2Cu_3O_y$ | policristal    | 87        | 6.0         | D, $\chi$ | 3.4               | 62         |

P - corresponde a célula cilíndrica com meio hidrostático líquido.

D - corresponde a célula de diamante usando meio hidrostático líquido.

$\rho$  - corresponde a medidas de resistência da amostra.

$\chi$  - corresponde a suscetibilidade magnética

### O sistema $YBa_2Cu_4O_8$ - Y-248

Em contraste com o sistema anterior, Y-123, o sistema  $YBa_2Cu_4O_8$  (Y-248) não apresenta variações de conteúdo de oxigênio nas amostras. Esse sistema apresenta uma grande variação de  $T_C$  com a pressão, conforme pode ser visto na tabela V a seguir.

**Tabela V – Resultado da literatura para  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$** 

| Composto                            | Conformação    | $T_C$ (K) | Max P (GPa) | Método    | $dT_C/dP$ (K/GPa) | Referência |
|-------------------------------------|----------------|-----------|-------------|-----------|-------------------|------------|
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ | policristalina | 80        | 1.5         | P, $\rho$ | 5.5               | 63         |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ | policristalina | 78        | 2.0         | P, $\rho$ | 5.5               | 64         |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ | policristalina | 82        | 1.5         | P, $\rho$ | 5.1               | 65         |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ | monocristal    | 78        | 12.0        | D, $\rho$ | $\approx 5$       | 66         |

P - corresponde a célula cilíndrica com meio hidrostático líquido.

D - corresponde a célula de diamante usando meio hidrostático líquido.

$\rho$  - corresponde a medidas de resistência da amostra.

#### 1.5.4 O sistema a base de Bismuto .

Os supercondutores a base de óxido de cobre CuO com dois planos de óxido de Bismuto BiO são usualmente conhecidos pela notação  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$  com  $n=1,2$  e  $3$ . Essa família apresenta temperaturas de transição de 20 K ( $n=1$ ), 90 K ( $n=2$ ) e 108 K ( $n=3$ ). O plano formado por BiO pode acomodar um excesso de oxigênio apresentando com isso a possibilidade de se tornar um reservatório de carga. Na tabela VI encontram-se resumidos alguns resultados encontrados na literatura para amostras não dopadas.

**Tabela VI – Resultados da literatura para o sistema  $\text{BiSrCaCuO}$ .**

| Composto   | Conformação    | $T_C$ (K) | Max P (GPa) | Método    | $dT_C/dP$ (K/GPa) | Referência |
|--|----------------|-----------|-------------|-----------|-------------------|------------|
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$                       | monocristal    | 82.5      | 1.1         | P, $\chi$ | 1.9(2)            | 67         |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$                       | policristalina | 85.0      | 0.9         | P, $\chi$ | 1.6(2)            | “          |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$                       | monocristal    | 85.4      | 1.2         | P, $\rho$ | 2.0               | 68         |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$                       | monocristal    | 84        | 1.6         | P, $\rho$ | 1.5(2)            | 69         |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$                       | policristalina | 92.4      | 8.0         | D, $\rho$ | -1.6              | 70         |
| $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ | policristalina | 102       | 0.9         | P, $\chi$ | 1.7(2)            | 67         |
| $(\text{Bi,Pb})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$                 | policristalina | 108       | 0.9         | P, $\rho$ | 3.0               | 71         |

P - corresponde a célula cilíndrica com meio hidrostático líquido.

D - corresponde a célula de diamante usando meio hidrostático líquido.

G - corresponde a célula cilíndrica com o meio gasoso.

$\rho$  - corresponde a medidas de resistência da amostra.

$\chi$  - corresponde a suscetibilidade magnética.

### 1.5.5 O sistema a base de Tálho.

Os supercondutores a base de óxido de cobre CuO com dois planos de óxido de Tálho são conhecidos pela notação  $Tl_1Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$  e  $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  com  $n = 1, 2$  e  $3$ . Dentro dessa família, o composto  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$  ( $n=3$ ) apresenta uma temperatura crítica em função da pressão  $T_C(P)$  que pode chegar a 131 K. Essa era a maior temperatura crítica encontrada até o ano de 1993. Na tabela VII foram dispostos dos alguns resultados encontrados na literatura para amostras não dopadas.

**Tabela VII – Resultados obtidos na literatura para  $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ .**

| Composto                 | Conformação    | $T_C$ (K) | Max P (GPa) | Método    | $dT_C/dP$ (K/GPa) | Referência |
|--------------------------|----------------|-----------|-------------|-----------|-------------------|------------|
| $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ | policristalina | 99.5      | 0.7         | P, $\chi$ | 5.0(5)            | 67         |
| $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ | policristalina | 106.0     | 1.3         | P, $\rho$ | 2.4               | 72         |
| $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ | monocristal    | 116.0     | 7.5         | D, $\chi$ | 4.8(3)            | 73         |

P - corresponde a célula cilíndrica com meio hidrostático líquido.

D - corresponde a célula de diamante usando meio hidrostático líquido.

$\rho$  - corresponde a medidas de resistência da amostra.

$\chi$  - corresponde a suscetibilidade magnética.

### 1.5.6 O sistema a base de Mercúrio.

Desde sua descoberta em 1993 [24] já foram realizados muitos estudos com o uso de pressão externa no sistema  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$  ( $n=1,2,3,4...$ ). Entre esses compostos que usam o óxido de mercúrio (no plano chamado reservatório de cargas) encontra-se o membro  $n=3$ . Este composto ( $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  - Hg-1223) apresenta a mais alta temperatura crítica registrada até o momento sob pressão ambiente,  $T_c = 134$  K [25]. Utilizando técnicas de variação de pressão externa hidrostática esses compostos atingiram as maiores temperaturas críticas registradas até o momento  $T_C(P) = 164$  K [78]. Isso indica um incremento de 30 K na temperatura crítica, o que tornou esses compostos muito famosos. Sendo assim, esta aí colocada a possibilidade nítida de se aumentar o  $T_C$  procurando novos compostos. Essa última frase revela uma

das maiores características dos estudos de pressão em amostras supercondutoras da família de mercúrio, a saber; sua dependência acentuada com a pressão.

Na tabela VIII encontram-se dispostos alguns dos resultados encontrados na literatura para amostras até o momento.

**Tabela VIII** – Resultados sobre o sistema Hg-12(n)(n-1) para (n=1,2 e 3). Todas as amostras se apresentavam na forma policristalina.

| Composto   | T <sub>C</sub> (K) | Max P (GPa) | Método  | dT <sub>C</sub> /dP (K/GPa) | Referência |
|--|--------------------|-------------|---------|-----------------------------|------------|
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>   | 98.0               | 0.9         | G,χ     | 1.7                         | 74         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>   | 91.8               | 2.0         | P,χ     | 0.7                         | 75         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>   | 98                 | 2.0         | P,χ     | 2.4                         | 76         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6+δ</sub>                     | 125                | 2.0         | P,χ     | 3.1(1)                      | 75         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6+δ</sub>                     | 127                | 2.0         | P,χ     | 3.2                         | 76         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 132                | 2.0         | P,χ     | 3.5(1)                      | 75         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 134                | 2.0         | P,χ     | 4.6                         | 76         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 134                | 1.7         | P,ρ     | 1.8                         | 77         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 134                | 45          | D,ρ     | ≈5                          | 78         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 133                | 18          | P + B,ρ | ≈4                          | 79         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 133                | 25          | B,ρ     | ≈1                          | 80         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 133                | 12          | C, χ    | ≈2                          | 81         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 134                | 1           | G, χ    | 1.72(5)                     | 82         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 133                | 1           | P, χ    | 2.3(1)                      | 83         |
| Hg <sub>1</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>                     | 134                | 10          | C,ρ     | ≈4                          | 84         |
| Hg <sub>0.8</sub> Pb <sub>0.2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub> | 130                | 0.8         | P,ρ     | 2.6(2)                      | 85         |

P - corresponde a célula cilíndrica com meio hidrostático líquido.

G - corresponde ao uso de uma célula de pressão com gás He.

C - corresponde a um dispositivo cúbico com revestimento de teflon, usando meio hidrostático líquido.

B - corresponde ao uso de uma célula de Bridgman com meio líquido, processo quase-hidroestático.

D - corresponde ao uso de uma célula de diamante com meio líquido, processo quase-hidroestático

ρ - corresponde a medidas de resistência da amostra.

χ - corresponde a suscetibilidade magnética.

Neste ponto, é imperioso ressaltar que os compostos da família com n=3 são os que apresentam o maior T<sub>C</sub>, sendo que a dependência da temperatura crítica com a pressão T<sub>C</sub>(P) pode ser bem descrita através de uma parábola invertida com uma saturação (ou máximo) localizada em torno de 25 GPa. Portanto, deve ser observado que as derivadas dT<sub>C</sub>/dP apresentadas na tabela acima estão associadas a parte inicial da parábola, que é linear (P < 2 GPa).

## 1.6 Alguns modelos físicos propostos até 1999.

### 1.6.1 A Hamiltoniana de Hubbard.

Os primeiros indicativos sobre a Hamiltoniana adequada para descrever os “High Tc” vieram de estudos realizados na família de supercondutores  $(La_{1-x}Ba_x)_2CuO_4$ . Para quantidades de Ba até  $x \leq 0,025$  o composto apresentava um estado antiferromagnético e comportamento eletrônico similar a um isolante de Mott. Ainda sobre essa família, para a série  $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$  ocorria um decréscimo da resistividade acompanhado por um aumento do coeficiente Hall (positivo). Como a troca de  $La^{+3}$  por  $Sr^{+2}$  sugere uma mudança da valência média do cobre de +2 para algo em torno de +2 e +3, pareceu ser lógico sugerir que as mudanças na resistividade e no número Hall estariam relacionadas ao incremento de vacâncias (cargas positivas) nos planos de cobre oxigênio ( $CuO_2$  rede quadrada) que tais compostos apresentavam em sua estrutura cristalina. Uma correlação imediata comprovada experimentalmente oriunda dessa sugestão é que com o incremento da concentração de vacâncias a temperatura de ordem do estado antiferromagnético descia rapidamente [27].

Com a descoberta de outros supercondutores cerâmicos a base de óxido de cobre pode-se verificar que a Hamiltoniana adequada deveria ter uma simetria tal que permitisse tanto uma descrição de elétrons como a de vacâncias, ou seja, a descrição feita através de operadores de criação e destruição deveria satisfazer tanto a elétrons como as vacâncias. Além disso, considerando serem os planos de  $CuO_2$  formados por ligações covalentes entre os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  do cobre e  $p_x$  ou  $p_y$  do oxigênio, a mesma Hamiltoniana deveria conter em sua descrição a possibilidade de permitir a mobilidade dos portadores de carga apesar de ter uma situação de portadores bem localizados na rede (estado antiferromagnético). A localização dos portadores em sítios bem definidos iria satisfazer a necessidade de se obter sob certas condições o estado antiferromagnético encontrado em alguns compostos, porém um termo de energia cinética deveria ser adicionado para dar conta da mobilidade das portadores. A idéia aqui é que o aumento da superposição dos orbitais dos elétrons de valência promoveria não localização dos mesmos em um específico sítio da rede promovendo uma estabilização da energia cinética que os descreveria. Esse aumento da mobilidade dos elétrons de valência promoveria a diminuição da interação magnética entre os vizinhos mais próximos da rede.

Para se compreender a generalidade dessa Hamiltoniana, descreve-se abaixo a tabela IX na qual o tipo de portador (Portador), estrutura cristalina (Estrutura), simetria associada a ligação entre cobre e oxigênio (CuO simetria), e temperatura crítica ( $T_C$ ) são detalhados para vários compostos conhecidos [41].

**Tabela IX** – As várias famílias de supercondutores, suas respectivas estruturas, tipo de portadores, simetrias ligadas ao conjunto CuO e  $T_C$ .

| Família                         | Composto                                 | Estrutura   | CuO         | Portador | $T_C$ (K) |
|---------------------------------|--|-------------|-------------|----------|-----------|
| La-Cu-O                         | $La_{1.85}(Ba/Sr)_{0.15}CuO_4$           | T           | Oct.        | vacância | 35        |
|                                 | $La_2CuO_{4+\delta}$                     | O           | Oct.        | vacância | 45        |
|                                 | $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$                | T           | Quad.       | elétron  | 20        |
|                                 | $Nd_{1.3}Ce_{0.3}Sr_{0.4}CuO_4$          | T           | Pir.        | vacância | 30        |
| Y-Ba-Cu-O                       | $La_{1.8}Ca_{1.2}Cu_2O_{6+\delta}$       | T           | Pir.        | vacância | 60        |
|                                 | $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$                  | O           | Pir.        | vacância | 93        |
|                                 | $YBa_2Cu_4O_8$                           | O           | Pir.        | vacância | 80        |
| Tl-Ba-Ca-Cu-O                   | $Y_2Ba_2Cu_7O_{15-\delta}$               | O           | Pir.        | vacância | 90        |
|                                 | $TlBa_2CuO_{5-\delta}$                   | T           | Oct.        | vacância | 15        |
|                                 | $TlBa_2CaCu_2O_{7-\delta}$               | T           | Pir.        | vacância | 100       |
|                                 | $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2CaCu_2O_7$          | T           | Pir.        | vacância | 90        |
|                                 | $TlBa_2Ca_2Cu_3O_{9-\delta}$             | T           | Pir., Qua.  | vacância | 120       |
|                                 | $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_2Ca_2Cu_3O_9$        | T           | Pir., Quad. | vacância | 120       |
|                                 | $Tl_2Ba_2CuO_{6-\delta}$                 | T, O        | Oct.        | vacância | 90        |
|                                 | $Tl_2Ba_2CaCu_2O_{8-\delta}$             | T           | Pir.        | vacância | 115       |
| $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$ | T  | Pir., Quad. | vacância    | 128      |           |
| Bi-Sr-Ca-Cu-O                   | $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$                 | O           | Oct.        | vacância | 20        |
|                                 | $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$             | O           | Pir.        | vacância | 90        |
|                                 | $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$          | O           | Pir., Quad  | vacância | 110       |
| Hg-Ba-Ca-Cu-O                   | $HgBa_2CuO_{4+\delta}$                   | T           | Oct.        | vacância | 95        |
|                                 | $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$               | T           | Pir.        | vacância | 125       |
|                                 | $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$             | T           | Pir., Quad. | vacância | 133       |
| Ca-Cu-O                         | $(Sr_{0.7}Ca_{0.3})_{0.9}CuO_{2+\delta}$ | T           | Quad.       | vacância | 110       |
|                                 | $(Sr_{0.85}Nd_{0.15})CuO_2$              | T           | Quad.       | elétron  | 40        |

Oct. - Coordenação Octahédrica.

Pir. - Coordenação Piramidal.

Quad. - Coordenação Quadrada.

T - Estrutura cristalina Tetragonal.

O - Estrutura cristalina Ortorrômbica.

Considerando os fatores expostos anteriormente, ou seja, simetria entre elétrons e vacâncias e a presença de um estado magnético ordenado, torna-se mais claro entender a denominada hipótese de “Hubbard”[28]:

*“A física fundamental dos óxidos supercondutores está contida na Hamiltoniana de Hubbard em uma rede 2-D quadrada com um pequeno número de vacâncias”.*

$$H = -t \sum_{i,j,\sigma} [c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}] + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.6.1.1)$$

Nessa Hamiltoniana o primeiro somatório leva em conta os portadores que se deslocam do sítio “i” para o sítio vizinho “j” (energia cinética) e o segundo somatório da conta da energia repulsiva entre dois portadores localizados num mesmo sítio.

Se o valor para o termo de repulsão do sítio é alto,  $U \gg t$ , estados que apresentam dois portadores no mesmo sítio podem ser considerados estados com pequena probabilidade de ocupação. Portanto, trabalharemos com o subconjunto de estados de uma banda semi-preenchida onde para cada sítio corresponderá a existência de um único portador. Como o termo de repulsão Coulombiana somente existe para sítios que são duplamente ocupados, ele se anulará. O mesmo não ocorrerá para o termo de salto do portador ( $t$  ou “hopping”), sendo este totalmente degenerado com a energia zero.

Pode-se mostrar [27] que o termo de salto ( $t$ ) remove a degenerescência e abaixa a energia de um par antiferromagnético, quando comparado com um par ferromagnético. Para tanto, basta resolver esta Hamiltoniana para o caso de  $U \gg t$ , através de teoria perturbativa, e obteremos um estado antiferromagnético (singlete) com energia  $E = -2t^2/U$  e um estado ferromagnético (triplete) com energia  $E = 0$ .

Existem atualmente muitas variantes do modelo de Hubbard que tentam explicar as propriedades supercondutoras desses novos materiais. Algumas dessas variantes são os modelos  $t$ -J [27],  $t$ - $t'$ -J [87],  $t$ - $t'$ - $t''$ -J [88] e  $t$ - $U$ - $V$  [89]. O comportamento da família Hg-12(n-1)n, quando submetida a pressão externa hidrostática na presença de campos magnéticos baixos indicou ser mais adequado usar-se o modelo de E. Mello ( $t$ - $U$ - $V$ ) para discutir os resultados experimentais obtidos.

### 1.6.2 O modelo t-U-V

Como foi visto no item 1.6.1, a Hamiltoniana de Hubbard oferece condições mínimas para descrever o antiferromagnetismo (presente no regime de baixos números de vacâncias), as flutuações magnéticas e o comportamento semicondutor desses novos supercondutores cerâmicos. Entretanto, como foi visto no item 1.4 o estado supercondutor requer a formação de pares através de uma energia de ligação. Para se levar essa idéia avante faz-se necessário considerar a presença de um potencial fraco e atrativo entre os portadores de sítios vizinhos, ou seja, deve-se adicionar o termo  $V$  na Hamiltoniana de Hubbard extendendo sua descrição, conforme é descrito na expressão a seguir.

$$H = -t \sum_{i,j,\sigma} [c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}] + U \sum_{i,\sigma} n_i \uparrow n_i \downarrow -V \sum_{ij} n_i n_j \quad (1.6.2.1)$$

A proposta apresentada por E. Mello [89] levou em consideração um novo procedimento no qual esse potencial  $V$  pode atuar em diferentes posições além da posição usual de primeiros vizinhos. Partindo da hipótese de haver dois elétrons ou duas vacâncias com simetria tipo  $s$  ele propôs que a energia de ligação  $\Delta$  para o par próximo ao topo da banda, no limite de baixa densidade, era dependente da relação  $U/t$  e de  $U/V$ . Nesse mesmo trabalho é destacado que um procedimento similar para a simetria tipo  $d$  leva a mesma conclusão.

A importância da proposta de E. Mello se reflete quando modificando o número de portadores presentes no plano de  $\text{CuO}_2$  podemos descrever a variação da temperatura crítica de amostras tais como  $\text{LaSrCuO}$  ou  $\text{YBaCuO}$ . Correlacionando a posição do potencial  $V$  com o comprimento de coerência esse modelo torna-se adequada a descrição de diferentes famílias desses novos supercondutores. Além disso, a escolha de diferentes valores de  $\Delta(0)$  para cada família reflete características das diferentes simetrias encontradas para cada coordenação do agregado  $\text{CuO}$  ( $\text{CuO}_4$ ,  $\text{CuO}_5$  e  $\text{CuO}_6$ ) e suas respectivas energias ligações entre os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  do cobre e  $p_x$  ou  $p_y$  do oxigênio.

### 1.6.3 O modelo PICT modificado por Neumeier e Zimmermann

Sabendo da variação de  $T_C$  com o teor de oxigênio das amostras uma idéia foi gerada tendo em vista o conceito do semi-preenchimento dos sítios na Hamiltoniana de Hubbard. Vários experimentos comprovaram ser esta idéia correta, aprofundando o modelo e criando uma expressão universal para descrever a variação de  $T_C$  com o número de portadores [44], a saber :

$$T_C(n) = T_C^{\max} [1 - \eta(n - n_{op})^2] \quad (1.6.3.1)$$

Uma outra idéia muito difundida no começo desta década era a de que a variação de  $T_C$  com a pressão externa hidrostática era devida somente da variação do número de portadores no plano de  $\text{CuO}_2$  (“Pressure Induced Charge Transfer”-PICT). Em outras palavras, a variação da pressão externa sobre a amostra causava a modificação do nível de Fermi fazendo com que o mesmo passasse por um máximo, quando a condição de semi-preenchimento da banda fosse atingida. Dessa forma teríamos:

$$n(P) = n + \Delta n(P) \quad (1.6.3.2)$$

Uma publicação que influenciou muito os resultados mostrados neste trabalho advém da proposta publicada por Neumeier e Zimmermann [90] sobre a dependência da temperatura crítica com a pressão externa hidrostática. Nesse trabalho é proposta a seguinte equação:

$$dT_C/dP = dT_C^i/dP + [\partial T_C/\partial n][\partial n/\partial P] \quad (1.6.3.3)$$

onde o primeiro termo ( $dT_C^i/dP$ ) denominado termo intrínseco da conta de variações medidas de  $T_C$  em amostras otimamente dopadas ( $\partial n/\partial P = 0$ ).

Nesse modelo, uma amostra otimamente dopada poderia alterar sua temperatura crítica quando submetida a pressões externas hidrostáticas sem que o número de portadores presentes nos planos de  $\text{CuO}_2$  fosse necessariamente modificado, justificando assim as variações encontradas em amostras otimamente dopadas. Desse modo a equação (1.6.3.1) se modifica e a nova equação seria:

$$T_C(n,P) = T_C^{\max}(P)[1 - \eta(P)(n - n_{op})^2] \quad (1.6.3.4)$$

Utilizando a proposta t-U-V, E. Mello [91,92] tem proposto ser o termo intrínseco, descrito na equação (1.6.3.3), correlacionado a variação de  $\Delta(0)$  (doravante indicado como  $\Delta_0$ ) com a pressão. Propondo uma formulação genérica, as seguintes equações foram descritas:

$$T_C(n,P) = \sum \alpha_z P^z / Z! \quad (1.6.3.5)$$

com

$$\alpha_z = \{ [\partial/\partial\Delta_0][\partial\Delta_0/\partial P] + [\partial/\partial n][\partial n/\partial P] \}^z T_C[n(P), \Delta_0(p)] \quad (1.6.3.6)$$

Considerando o exposto, para o caso de uma amostra otimamente dopada, o termo que determinaria o aumento de  $T_C(n,P)$  seria o  $\Delta_0(p)$ .

Uma correlação direta dessa idéia seria a dependência constatada para o termo intrínseco em amostras de Hg-1223. Nesse composto, que apresenta a mais alta temperatura crítica em pressões externas hidrostáticas aplicadas, as estimativas de E. Mello dão conta de que o termo intrínseco seria da ordem de 0,9K/GPa [91].

## 2. Técnicas Experimentais.

### 2.1 Caracterização das amostras.

#### 2.1.1. Medidas com o TBA.

O análise termobarométrica (TBA), criada por Alfredo G. Cunha e Agusti Xicola [41,42], baseou-se no desenvolvimento de um sensor de pressão capaz de suportar altas temperaturas e gases quimicamente reativos. O material encontrado para esse fim foi o próprio tubo de quartzo utilizado para a síntese de compostos pelo método de encapsulamento comum (CEM). O quartzo resiste a temperatura de tratamento das amostras, não é atacado por vapores dos gases corrosivos e tóxicos e além disso possui baixo coeficiente de dilatação linear, ou seja, sua forma não se altera significativamente com a variação da temperatura. Dessa forma é possível usar sua *propriedade de deformação elástica como sensor de pressão*, sem que essa medida seja afetada pela variação da temperatura.

O sensor construído usa o mesmo princípio do manômetro tipo Bourdon [93]. A diferença significativa é que o manômetro Bourdon é feito de metal, podendo ser atacado por gases corrosivos tais como o mercúrio e deve trabalhar a temperatura ambiente. O elemento medidor de pressão, no analisador termobarométrico (TBA), é um tubo de quartzo achatado e recurvado, conforme figura 05.

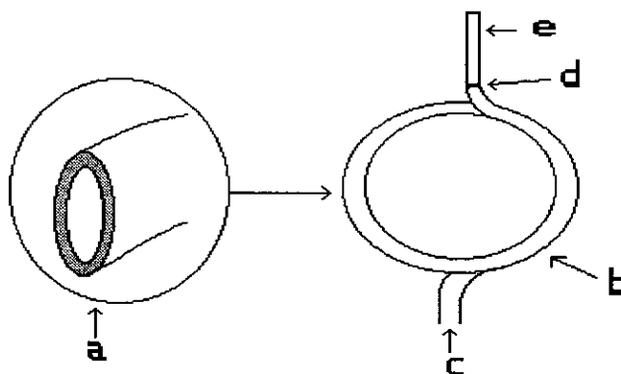


Figura 05 - Vista superior do elemento sensor de pressão.

O elemento de pressão é feito a partir de um tubo de quartzo que foi achatado (a) (detalhe da seção transversal) e enrolado em forma de espiral (b), tendo um total de uma

volta e meia e a pressão é aplicada na extremidade aberta do tubo (c), a outra extremidade da espiral é fechada (d) e a esta extremidade é soldado um tubo de quartzo mais fino (e).

Esse elemento sensor é fechado em uma extremidade, a outra extremidade aberta e conectada com o interior da ampola de quartzo com a amostra a ser tratada, conforme pode ser observado na figura 06 abaixo.

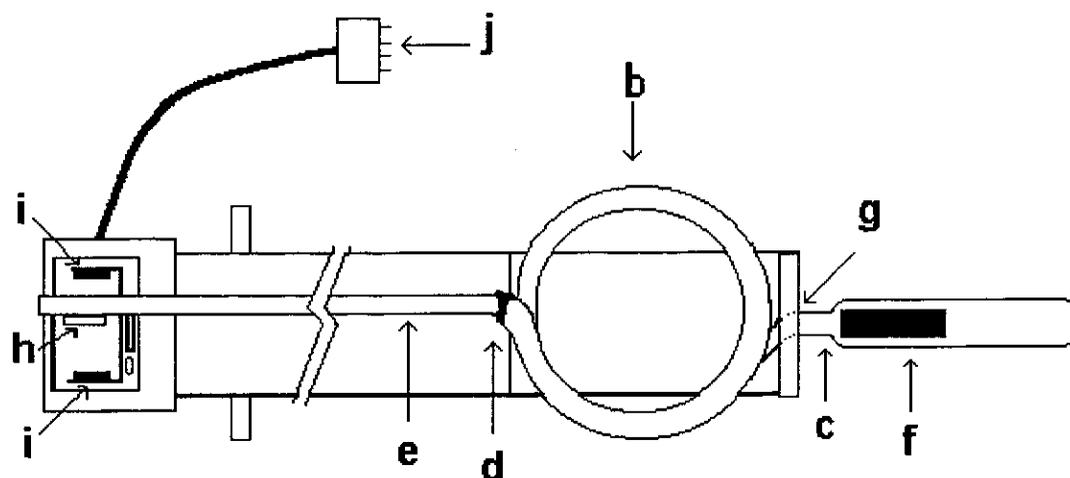


Figura 06 - Vista de cima do medidor de pressão.

Nesta figura pode-se ver a ampola de quartzo (f) ligada a tomada de pressão do sensor (c). Na extremidade fechada da espiral (d) esta ligado um tubo fino de quartzo (e) e na outra extremidade deste tubo esta fixado um ímã (h) que fica entre duas sondas de efeito Hall (i). Este dispositivo permite detectar variações de décimos de milímetro na posição do ímã e conseqüentemente detectar pequenas variações devida a deformação elástica do quartzo provenientes da pressão interna no sensor.

Quando a pressão interna ao tubo aumenta, a espiral estende-se. Assim a informação da pressão dentro da ampola de quartzo pode ser medida pela deformação elástica da espiral. Para se levar essa informação para fora do fomo, é soldada na extremidade fechada do sensor uma vareta mais fina de quartzo que vai até o lado de fora do fomo, figura 07. Esta vareta além de levar a informação para fora do fomo também serve como um amplificador da deformação sofrida pela espiral. Desse modo a

informação da deformação elástica da espiral fica disponível do lado de fora do forno a temperatura ambiente. Essa informação da deformação pode ser lida diretamente em uma escala graduada usando a haste de quartzo como ponteiro, ou usando algum outro dispositivo que possa melhorar a detecção do movimento da haste.

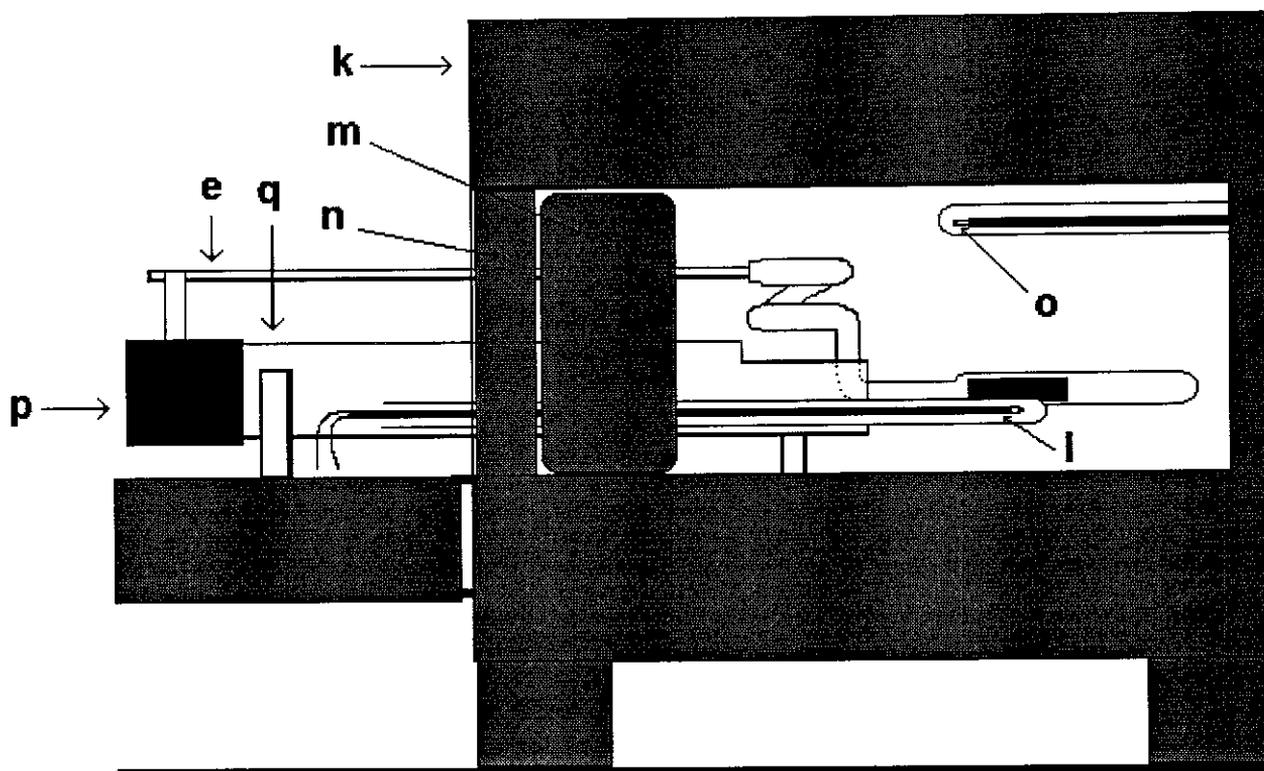


Figura 07 - Medidor de pressão instalado em um forno mufla (k).

Aqui pode-se observar a posição do termopar (l) dentro de outro tubo de quartzo e ao lado da amostra no analisador termobarométrico (TBA). O elemento sensor de pressão fica a mesma temperatura da amostra enquanto a haste de quartzo (e) leva a informação para fora do forno para ser detectado por um par de sondas de efeito Hall (p). O controle de temperatura do forno possui um termopar independente (o). O fechamento do forno é feito por duas camadas de isolante térmico de modo que permita

a instalação do TBA; a primeira barreira é feita de manta kawool (**m**) e a segunda por placas de Carbonato de Cálcio (**n**).

Uma das soluções possíveis para melhorar a detecção do movimento da haste é colar um ímã na extremidade da haste. Esse ímã fica posicionado entre dois sensores de campo magnético (sonda de efeito Hall), ligados de forma diferencial e alimentados por um circuito eletrônico que fornece sua alimentação e mede as tensões de saída.

Assim qualquer variação de posição de centésimos de milímetros é detectada pelo sistema. Os sensores de campo magnético podem ser montados em uma placa de circuito impresso, juntamente com um aquecedor e isolamento térmico em relação ao ambiente para garantir o controle e a mesma temperatura nos dois sensores. O sistema de medida da posição do ímã fica preso em uma extremidade de um tubo de quartzo de aproximadamente 3cm de diâmetro e 50cm de comprimento, detalhe “h” da figura 08.

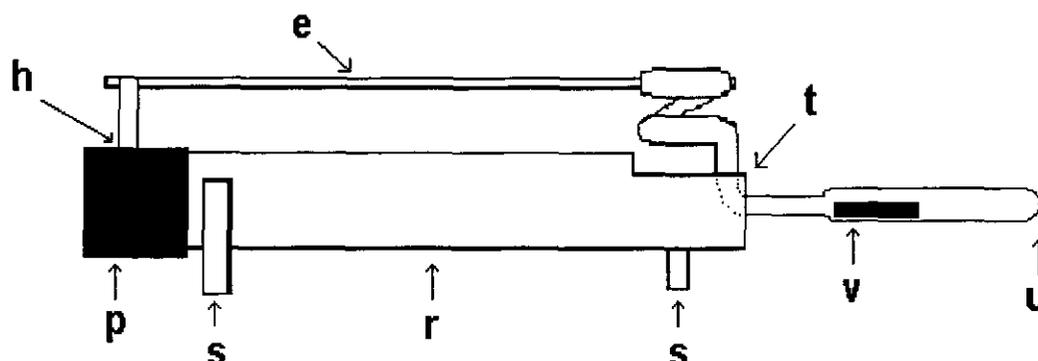


Figura 08 – Vista lateral do medidor.

O corpo do medidor é feito de um tubo de quartzo de 3 ou 4 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento (**r**) e possui três pontos de apoio (**s**) um dentro do forno, debaixo da sensor, e outros dois do lado de fora próximos da extremidade externa. O sensor é preso ao corpo em um único ponto indicado por (**t**). No ponto (**u**) se introduz a amostra e se faz a selagem do sistema. A abertura do medidor é feita no ponto (**v**) que fica a aproximadamente a 1 cm do início da ampola.

A outra extremidade deste tubo esta soldado ao elemento medidor de pressão no lado que esta a ampola de quartzo. Dessa forma o tubo maior de quartzo fica sendo o corpo e a referência do instrumento. O sistema possui três pontos de apoio. O primeiro fica abaixo do elemento sensor de pressão, o segundo e o terceiro ficam aproximadamente a 15 cm da outra extremidade fora do forno, um de cada lado.

### Teste usando HgO.

Para verificar a eficiência do medidor de pressão e a validade da curva de calibração, foi feita a decomposição de HgO usando a TBA. Com esse objetivo, uma amostra de massa  $2,90 \times 10^{-4}$  kg de HgO foi compactada com uma pressão uniaxial de 0,3 GPa e introduzida no interior do analisador, que possuía um volume interno total de  $6,3 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>, sendo a mesma selada sob vácuo de 10 Pa. O diagrama P x T está mostrado na Figura 09. Este gráfico representa mais de 1500 pontos que foram adquiridos a uma razão de 1 medida por minuto.

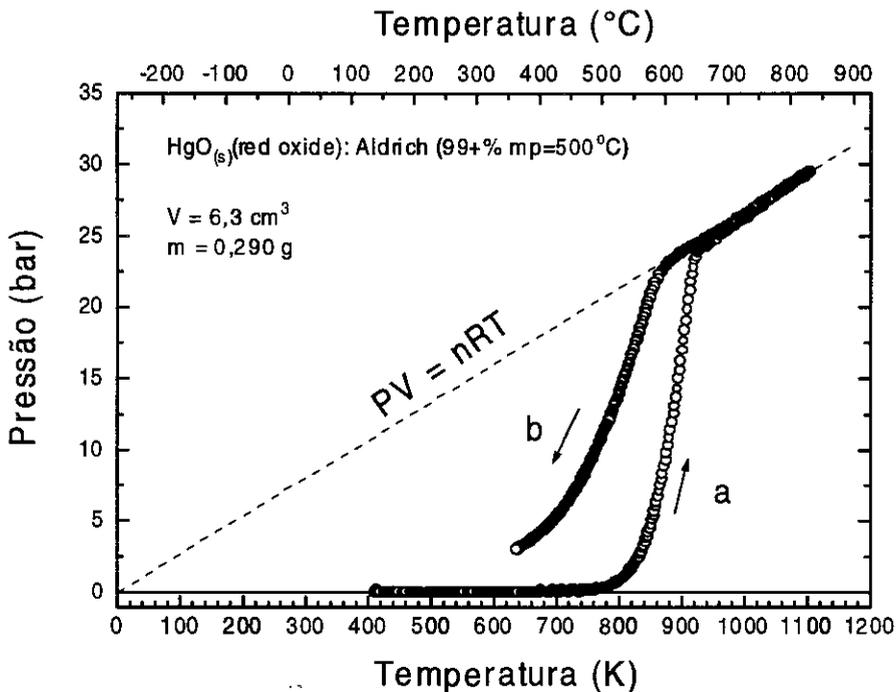


Figura 09 - Curva P x T da decomposição do HgO.

O gráfico mostra os processos físicos e químicos que acontecem dentro da ampola. Primeiro, na rampa de aquecimento (a), pode-se observar que o início da decomposição do HgO está por volta de 773 K (500°C), conforme informado pelo

fabricante do produto. Depois, quando o HgO está decomposto em torno de 923 K (650°C), a pressão do gás segue o comportamento de um gás ideal. Na rampa de resfriamento (b), a pressão total segue um comportamento diferente da rampa de aquecimento, que é esperado porque a cinética de reação gás-sólido é menor que a correspondente sólido-gás devido a lei do tipo Arrhenius que controla as reações de combinação dos gases no resfriamento. As rampas de aquecimento e resfriamento foram de  $3,3 \times 10^{-2}$  K/s (120°C/h) e o sistema ficou  $3,6 \times 10^3$  s (1 h) na temperatura máxima de 1103 K (830°C).

## 2.1.2 Difração de raios-X.

### 2.1.2.1 Introdução

A primeira análise que deve ser efetuada em uma amostra é a sua caracterização através do estudo do difratograma de raios-X. Essa análise de um espectro de difração de raios-X é uma tarefa que requer muito cuidado, se desejamos obter informações de qualidade sobre uma amostra. Além de cuidados na preparação da amostra, deve-se realizar uma análise estatística muito criteriosa sobre os resultados obtidos e o ajuste de espectros possíveis a esses dados.

Após a revolução dos computadores, o ajuste estatístico de dados permitiu um avanço significativo no que tange a manipulação de dados de difração de raios-X de estruturas complexas. A análise da intensidade integrada era até então o parâmetro que se podia trabalhar com um certo grau de facilidade. O uso da intensidade individual,  $y_i$  oriunda do método “step-scanned diffraction peak”, como dados estatísticos era totalmente inviável. Portanto, uma vez tomada a curva de difração, a intensidade dos picos e sua forma eram os fatores-chaves a serem considerados. Em termos de análise estatística, de nada adiantava aumentar a resolução angular (número de pontos tomados a cada ângulo), a não ser que existisse a presença de estruturas não bem resolvidas.

A última frase do parágrafo anterior perdeu o sentido a medida que a experiência com o uso de computadores no refinamento de ajustes aplicados a dados de difração de

raios-X, apresentou progressos. Através do método de “step-scanned” e cristais monofásicos os ajustes se tornavam melhores, a medida que se aumentava o número de pontos. Considerando a rapidez com que a manipulação se fazia, pode-se verificar que o aumento do número de pontos tomados promovia um melhor ajuste de  $\chi^2$ . Neste caso, como a análise através da intensidade integrada não era mais o elemento limitador, pode-se estudar e resolver estruturas mais complexas, sendo que passou-se a usar os parâmetros estatísticos como referenciais da qualidade do ajuste [94].

### 2.1.2.2 O Método de Rietveld

Como estudante da Universidade de Western Austrália nos anos de 1961-1964, Hugo M. Rietveld trabalhou com raios-X e difração de neutrons no estudo de monocristais. Durante esse estudo ele tomou contato com os métodos de computação científica. Os tediosos cálculos de fator de estrutura e densidade puderam então ser obtidos quase que instantaneamente. Em 1964 Rietveld juntou-se a um grupo de difração de neutrons no “Reactor Centrum Nederland” na Holanda. Os difratogramas de neutrons permitiam uma análise, quando a amostra apresentava-se em forma monocristalina. Dado a esse fato, o esforço desse grupo concentrou-se em desenvolver métodos capazes de refinar espectros obtidos em difração de pó de estruturas complexas usando além dos picos de Bragg as formas de curvas superpostas (inicialmente eles usaram gaussianas) [95].

O método foi anunciado pela primeira vez no Sétimo Congresso da IUCr (União Internacional de Cristalografia) realizado em Moscow em 1966. Nessa época a comunidade cristalográfica não deu a devida relevância ao fato. Com a publicação completa do trabalho em 1969 [96], as reações começaram a surgir. Nessa publicação, foi sugerido que esse método poderia ser usado no refinamento de parâmetros de espectros obtidos por difração de raios-X.

Em 1986, com o advento nas novas cerâmicas supercondutoras e considerando a dificuldade da obtenção de monocristais, esse método teve seu uso difundido. No período de Janeiro de 1987 até Maio de 1989 um total de 341 publicações citavam o método de Rietveld. Metade dessas publicações usavam difração de neutrons.

### 2.1.2.3 Características do Método de Rietveld

O método de Rietveld pode ser definido como uma análise estatística através do método de mínimos quadrados não linear. Portanto, pode-se dizer sem sombra de dúvida que o método de Rietveld não soluciona problemas de definição de estrutura cristalina por si só. Ele pode sim determinar se uma dada estrutura proposta é estatisticamente adequada aos dados obtidos ou não.

Seguindo a bem conhecida idéia do método de mínimos quadrados, pode-se obter no refinamento mínimos da diferença entre espectro calculado e espectro proposto que sejam locais e não globais. Também podem-se obter mínimos globais que correspondam a absurdos físicos, tais como parâmetros de vibração térmica negativos. No texto de R. A. Young [96] várias vezes é citada a frase, “os números são cegos”. Essa frase visa lembrar que a visualização do espectro calculado e medido sempre se faz necessária para se decidir se realmente um ajuste é bom.

Apesar da última frase do parágrafo anterior, sempre é bom lembrar que parâmetros estatísticos sempre carregam uma informação importante. No caso do método de Rietveld esses parâmetros são :  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{wp}}$ ,  $\chi^2$ ,  $dW$  e  $S$ . Dentre esses parâmetros, podemos destacar  $S = R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$  como sendo o representante da qualidade do ajuste. Valores de  $S \approx 1-2$  representam para uma boa estatística um bom ajuste.

### 2.1.2.4 Sobre a qualidade do espectro de raios-X.

O método de Rietveld calcula mínimos dos parâmetros considerando a diferença entre o espectro calculado e o medido. Esses mínimos podem ser locais ou globais. Para se determinar a diferença devemos ter em mente que diferentes conjuntos de dados de uma mesma amostra levam a diferentes mínimos locais, porém somente a um mínimo global. Um outro modo de se determinar um mínimo é global ou local é o uso de diferentes conjuntos de dados oriundos de diferentes técnicas, a saber: feixes de neutrons e de raios-X.

A difração de neutrons não é usualmente realizada em laboratórios comuns. Ela requer uma fontes de neutrons que normalmente são encontradas nos reatores nucleares de pesquisas (IPEN-USP).

As fontes de raios-X são máquinas convencionais encontradas em vários laboratórios de pequeno, médio e grande porte. O método mais difundido entre os pesquisadores é o chamado método do pó. Nesse método, fatores como nivelamento da amostra, rugosidade da superfície, pressão exercida na superfície da amostra podem modificar totalmente o perfil do espectro obtido de uma mesma amostra. Portanto, a tomada dos dados passa a ser peça vital para a análise de Rietveld. Esses método proporciona condições estatísticas adequadas para a análise de “bons dados” coletados. Mas o que são os “bons dados” de difração de raios-X sob o ponto de vista estatístico ?

1. Considerando que uma medida de difração de raios-X representa apenas um conjunto de dados que tenta refletir uma estrutura definida com parâmetros de rede bem definidos, quanto maior o número de conjunto de medidas de uma mesma amostra mais representativo será o resultado obtido.
2. Usando o método de “scan-step” deve-se privilegiar o tempo, a fim de se obter uma intensidade de feixe difratado intensa (10 s/passos).
3. Ainda usando o método de scan-step, deve-se aumentar o número de pontos tomados. Isso quer dizer que deve-se usar um passo angular pequeno ( $\approx 0,01^\circ$ ).
4. A amostra deve ser instalada no recipiente de modo a definir uma superfície o mais plana e não rugosa possível.
5. A amostra deve ser instalada sem o uso de pressão superficial intensa para não causar orientação preferencial de algum plano.
6. Sempre que possível, a amostra deve ser girada sobre o próprio eixo (“spin”) durante a coleta do espectro em  $2\theta$ , para minimizar efeitos de textura.

Os difratogramas mais importantes realizadas em amostras deste trabalho foram tomados pelo método do pó usando o regime “scan-step” com passo de  $0,01^\circ$ , tempo de 7s e o sistema de “spin” na amostra. A radiação utilizada foi o comprimento de onda do cobre. O pó utilizado das amostras foi previamente passado em uma peneira de  $65\mu\text{m}$ . Sempre que possível, as amostras foram medidas mais de uma vez.

As amostras de Hg,Re-1223 apresentam estrutura tetragonal. Como nesse caso as partículas refletem a estrutura tetragonal, toda a vez que o pó é pressionado o espectro apresenta o crescimento dos planos associados ao eixo c.

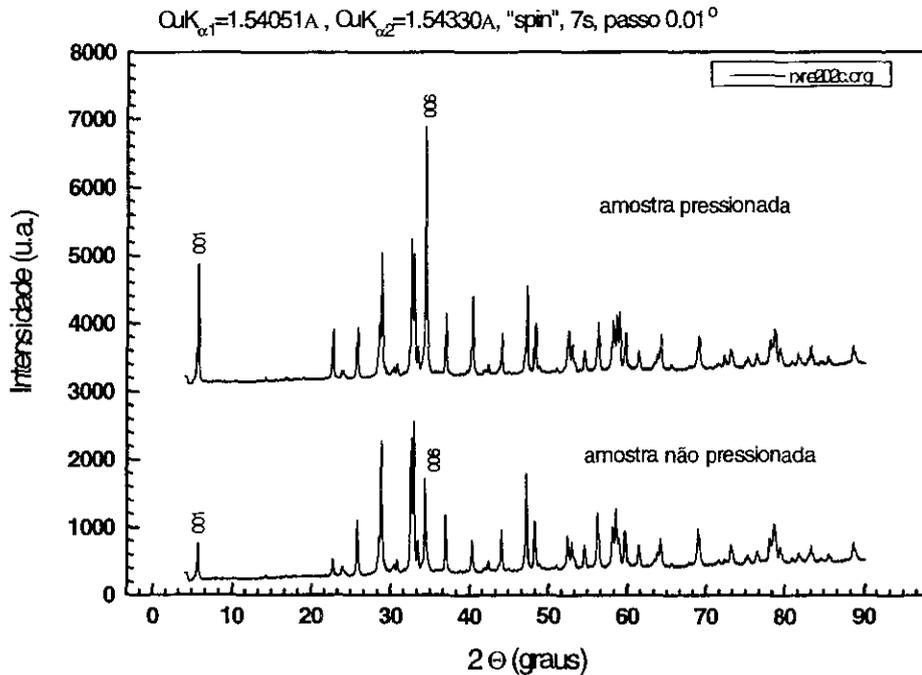


Figura 10 - Comparação entre espectros da mesma amostra pressionados de forma diferente. O aparelho usado era da marca Rigaku modelo D-MAX 2000.

Como pode ser visto claramente, a pressão sobre o pó proporciona o alinhamento dos pequenos cristais com a conseqüente perda da aleatoriedade da direção das reflexões oriundas dos mesmos. Em outras palavras, tem-se aqui um caso típico de textura do pó dado a pressão mecânica. Como a estrutura do composto Hg,Re-1223 é tetragonal, a pressão exercida no pó tende a compactar mais o mesmo. Tendo as partículas características geométricas similares a da estrutura fundamental (forma de paralelepípedo), a compactação do pó favorece a reflexão das famílias de planos 00k. Isso é facilmente constatado se repararmos nos planos 001 e 006 do espectro mostrado na figura 10.

Esse tipo de efeito (pressão mecânica) ocasiona um grave problema no ajuste de Reitveld, proporcionando um alto valor de “S” e comprometendo a interpretação dos resultados obtidos. Portanto, a qualidade do ajuste passa a depender em muito dos cuidados tomados na coleta de dados.

### 2.1.3 Sobre os criostatos

Nas medidas de resistência AC e susceptibilidade AC em baixas temperaturas, utilizamos criostatos do tipo comercial Janis; como mostrado na figura 11 abaixo.

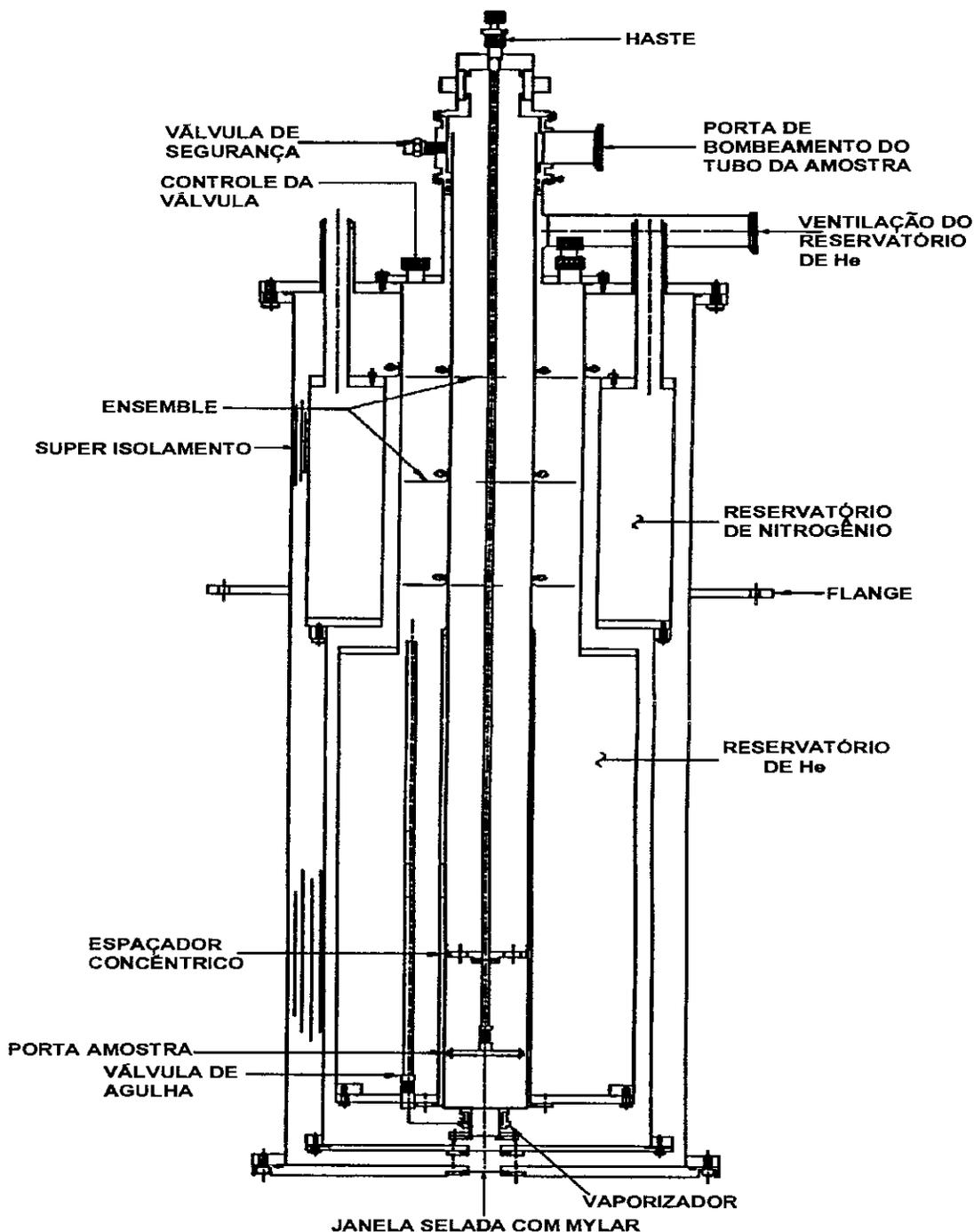


Figura 11. Criostato *Janis* do tipo utilizado nas medidas de susceptibilidade AC e resistência AC (até 1,8 K)

Basicamente esses criostatos são constituídos por uma câmara de vácuo que produz o isolamento, um banho de nitrogênio líquido, outra câmara de vácuo de isolamento (as câmaras de vácuo na realidade estão conectadas), um banho de hélio líquido e um compartimento (onde é colocada a haste do porta-amostras) conectado ao banho de hélio por uma válvula capilar, que regula a passagem de fluxo de hélio para seu interior, possibilitando o controle de temperatura. Adaptado a este compartimento está um sistema de bombeamento de hélio que permite baixar a temperatura até 1,6 K, no caso da susceptibilidade AC. O conjunto de porta amostras e sensores para medida e controle de temperatura é colocado no interior deste compartimento.

Toda a fiação necessária passa através dos conectores na parte superior da haste do porta-amostras. Os fios que ficam no interior do criostato são enrolados com muitas voltas (principalmente na parte superior) ao longo da haste para minimizar a condução de calor para a região das amostras, diminuindo a perda de hélio líquido. Para as medidas de susceptibilidade AC, a haste possui dois pistões para mover o porta amostras dentro das bobinas de captação de sinal. Detalhes desta montagem, da bobina e do porta amostras serão dadas no item 2.1.5.3.

#### **2.1.4 Medidas de resistência AC.**

Com o objetivo de se poder correlacionar os resultados obtidos, todas as medidas de resistência AC foram realizadas num sistema que consistia de uma Ponte AC da firma Linear Research Inc. LR-700 AC, trabalhando numa frequência típica de  $\nu = 16$  Hz com corrente de excitação da ordem de  $I = 100 \mu\text{A}$ . Esse sistema acha-se descrito de modo sumário na figura 12, sendo que neste caso foi usado o método de quatro pontas em amostras conformadas em paralelepípedos com dimensões típicas de  $1 \times 1 \times 4 \text{ mm}^3$ . Em se tratando de método AC, as resistências de contato podem ser observadas com clareza quando se avalia a componente imaginária da tensão lida. Essa componente reflete como se comporta a capacitância de contato com a temperatura, fornecendo um valioso subsídio a interpretação dos dados obtidos. Qualquer tipo de erro oriundo dos contatos da amostras podem ser perfeitamente identificados. Na figura 12, a seguir, o esquema do aparato foi desenhado.

## Sistema de Resistividade AC

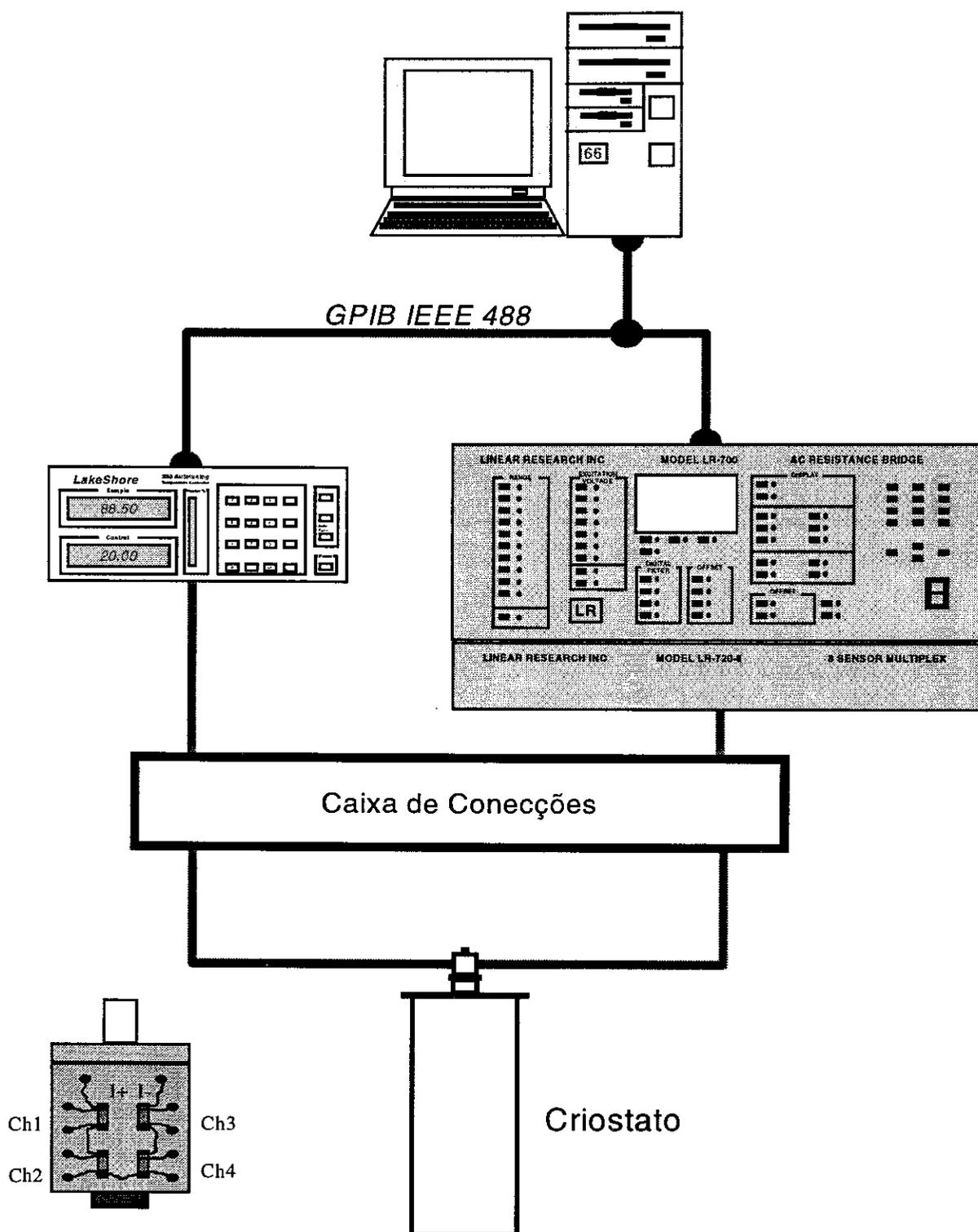


Figura 12 – Esquema representativo do sistema usado nas medidas de resistência AC.

A frequência utilizada foi de  $\nu = 16$  Hz.

Um sensor calibrado de GaAlAs (GAL8957) acoplado a um controlador da firma Lake Shore modelo 340 foi usado para monitorar e controlar a temperatura da amostra acoplada térmica e mecanicamente ao suporte de amostra instalado no interior do criostáto descrito na figura 12. A corrente utilizada circulava por todas as quatro amostras, sendo que as medidas dessas amostras são realizadas de modo simultâneo, evitando com isso qualquer tipo de dúvida sobre o comportamento relativo entre as resistências das amostras quando submetidas a um ciclo térmico.

Na figura 13 abaixo é apresentada uma medida típica de resistência versus temperatura realizada de forma simultânea em duas amostras, sendo a primeira  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  e a segunda  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2(\text{Cu}_{2,97}\text{Fe}_{0,03})\text{O}_{8+\delta}$ .

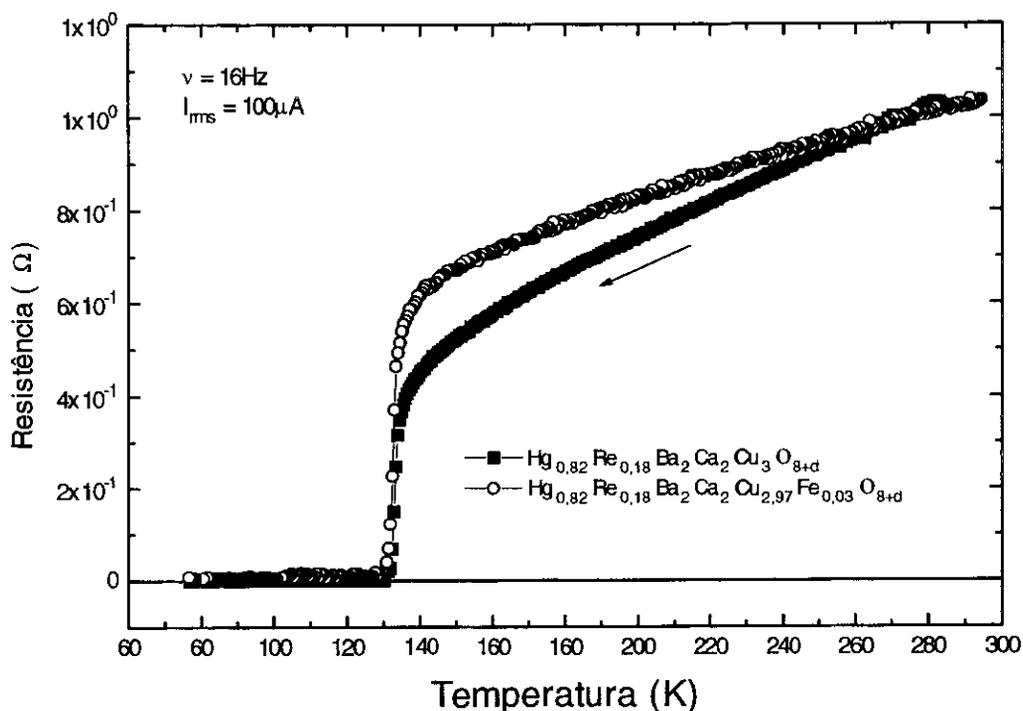


Figura 13 – Medida simultânea da resistência da amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  e da amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,97}\text{Fe}_{0,03}\text{O}_{8+\delta}$ , utilizando a mesma corrente e frequência.

A grande vantagem do sistema de medida simultânea é a confiabilidade na comparação entre os dados, uma vez que as amostras encontravam-se no mesmo porta amostra. Considerando que as amostras apresentam as mesmas geometria, distâncias entre contatos, corrente e capacitância de contato pode-se afirmar que a diferença de comportamento da resistência das amostras é causada pela substituição do Fe no lugar do Cu.

## 2.1.5 Medidas de suscetibilidade AC.

### 2.1.5.1 Introdução.

Desde sua descoberta em 1933 por W.Meissner e R. Ochsenfeld [2], o denominado efeito Meissner tem demonstrado ser uma clara demonstração da natureza não comum do estado supercondutor [27]. Esse efeito é extremamente fácil de ser detectado uma vez que o material apresenta um diamagnetismo ideal, ou seja,

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}_a \quad (2.1.5.1)$$

onde  $H_a$  é o vetor campo magnético aplicado na amostra e  $M$  é o vetor magnetização da mesma.

O efeito Meissner proporciona uma magnetização de igual intensidade e oposta ao sentido do campo aplicado, quando o material se encontra no estado supercondutor. Quando o campo é menor que  $H_{c1}$  temos  $M = -H$ . Essa resposta diamagnética forte é promovida pelo estabelecimento de correntes permanentes induzidas no instante em que se estabelece a interação com o campo magnético externo.

Observando este efeito sob o ponto de vista da suscetibilidade magnética, podemos rescrever a equação acima da seguinte forma [97]:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H}_a + \mathbf{M}) \quad (2.5.1.2)$$

$$= \mu_0 H_a (1 + \chi) \quad (2.5.1.3)$$

$$\chi = M/H_a \quad (2.1.5.4)$$

Portanto, para o caso no qual o módulo do campo aplicado  $H_a < H_{c1}$  a suscetibilidade magnética da amostra será  $\chi = -1$ . Em se tratando de supercondutores do tipo II, quando a amostra se encontra no estado misto o mesmo contém quantas magnéticos que estão contidos no interior do supercondutor. Isso reduz a magnetização da amostra proporcionando uma suscetibilidade definida num intervalo de  $-1 < \chi < 0$ .

Como sabemos, o momento magnético é definido como:

$$\mathbf{m} = \int \mathbf{M} \, dv \quad (2.1.5.5)$$

onde  $\mathbf{m}$  é o vetor momento magnético e  $\mathbf{M}$  é a magnetização.

Se o campo aplicado apresenta-se ao longo de uma amostra cilíndrica de comprimento bem maior que sua largura (aproximação para um cilindro infinito), podemos considerar o vetor  $\mathbf{M}$  como uniforme e paralelo ao campo aplicado, sendo seu módulo dado por [98]:

$$\mathbf{M} = \mathbf{m}/V \quad (2.1.5.6)$$

Novamente, considerando a aproximação de um cilindro infinito, podemos dizer que  $H_{\text{interno}}$  é igual ao  $H_a$ .

$$\mathbf{H}_{\text{interno}} = \mathbf{B}_a / \mu_0 \quad (2.1.5.7)$$

Neste caso, observando a equação (2.1.5.4), vemos que :

$$\chi = M/H_a \quad (2.1.5.8)$$

Substituindo as equações (2.1.5.6) e (2.1.5.7) em , vemos que :

$$\mathbf{m} = \chi V \mathbf{B}_a / \mu_0 \quad (2.1.5.9)$$

que representa uma forma interessante de obter a magnetização em função da suscetibilidade ou vice-versa.

Para amostras cuja aproximação de cilindro infinito não pode ser usada, faz-se necessário considerar os fatores de desmagnetização envolvidos [27,98]. Neste caso a equação (2.1.5.9) transforma-se em:

$$\mathbf{m} = V \mathbf{B}_a \chi / \mu_0 (1 + \chi N) \quad (2.1.5.10)$$

onde  $N$  é o fator de desmagnetização. Para um cilindro infinito com o campo aplicado paralelamente ao eixo de simetria do mesmo esse fator é  $N=0$ .

Considerando que as medidas de suscetibilidade magnética experimentais são relacionadas ao campo magnético aplicado (2.1.5.9), podemos reformular a expressão (2.1.5.10) transformando-a na seguinte expressão:

$$\mathbf{m} = V\mathbf{B}_a \chi_{exp} \quad (2.1.5.11)$$

onde temos ;

$$\chi_{exp} = \chi / (1 + N\chi) \quad (2.1.5.12)$$

No limite de campos magnéticos aplicados da ordem de  $H_{c1}$  podemos aproximar  $N\chi = -N$ . Com essa aproximação podemos reformular (2.1.5.12) para a seguinte forma:

$$\chi \approx \chi_{exp} (1 - N) \quad (2.1.5.13)$$

Os dispositivos para a medida de suscetibilidade magnética são construídos com duas bobinas sensoras ligadas em oposição de fase. Essas bobinas são submetidas a um campo magnético oscilante no tempo proporcionado por uma outra bobina coaxial e maior que as bobinas sensoras. Procura-se com essa bobina maior proporcionar um campo uniforme para as bobinas sensoras [27].

Com base no parágrafo anterior, podemos dizer que a suscetibilidade experimental é dada pela seguinte relação [99]:

$$\chi_{exp} = (V_a - V_b) / V_b \quad (2.1.5.14)$$

Nesse dispositivo coloca-se a amostra em forma de pó conformada como um cilindro longo de plástico, aproximando a condição experimental a condição de cilindro longo quase infinito.

As cerâmicas supercondutoras de mercúrio dopadas com rênio (Re) são supercondutores do Tipo II. Sendo assim, possuem o campo crítico  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ . Acima de  $H_{c1}$  quantas de campo magnético entram dentro do supercondutor estabelecendo uma rede de fluxóides magnéticos.

Esses fluxóides representam ilhas não supercondutoras nas quais o campo magnético aplicado passa sem problemas. Nessas regiões não supercondutoras vale a lei de Faraday, portanto temos uma resposta a nossa interação magnética, quando esta varia no tempo.

A suscetibilidade magnética AC, medida através de intensidade de campos magnéticos variáveis no tempo, tem se transformado numa importante ferramenta na investigação de diferentes fases supercondutoras presentes nas cerâmicas de alta temperatura crítica.

Uma das principais caracterizações utilizadas neste trabalho foi a medida da suscetibilidade AC. Para o caso de supercondutores do tipo II, como as amostras de Hg,Re-1223, fez-se necessário separar as componentes da suscetibilidade AC em parte imaginária ( $\chi''$ ) e parte real ( $\chi'$ ).

$$\chi_{ac}(T,\omega) = \chi'(T,\omega) + i\chi''(T,\omega) \quad (2.1.5.15)$$

A componente real ( $\chi'$ ) da suscetibilidade magnética é relacionada a resposta elástica (conservativa) do sistema a interação (campo magnético aplicado). Por outro lado, a componente imaginária ( $\chi''$ ) é associada a uma resposta dissipativa sob o ponto de vista energético. Essa energia dissipada está relacionada a presença de fluxóides no interior do supercondutor.

### 2.1.5.2 Sobre a blindagem magnética.

A blindagem magnética em supercondutores policristalinos em forma de pastilhas apresenta duas componentes bem distintas, a saber: a componente intragrão e a componente intergrão. Pode-se notar claramente a diferença entre a blindagem magnética oriunda da região intragrãos e a resposta intergrãos medindo-se  $\chi'$  de um pó bem fino e em seguida medindo-se  $\chi'$  da pastilha que originou o pó. Esse trabalho foi primeiramente apresentado por Goldfarb et al [100] em 1989. No caso do pó, as partículas de tamanho reduzido não estão rigidamente ligadas e portanto não proporcionam condições físicas para o estabelecimento de correntes intergrãos. Dada a falta de correntes intergrãos no caso do pó, somente a resposta intragrãos será mensurável. Esse efeito é ressaltado na figura a seguir:

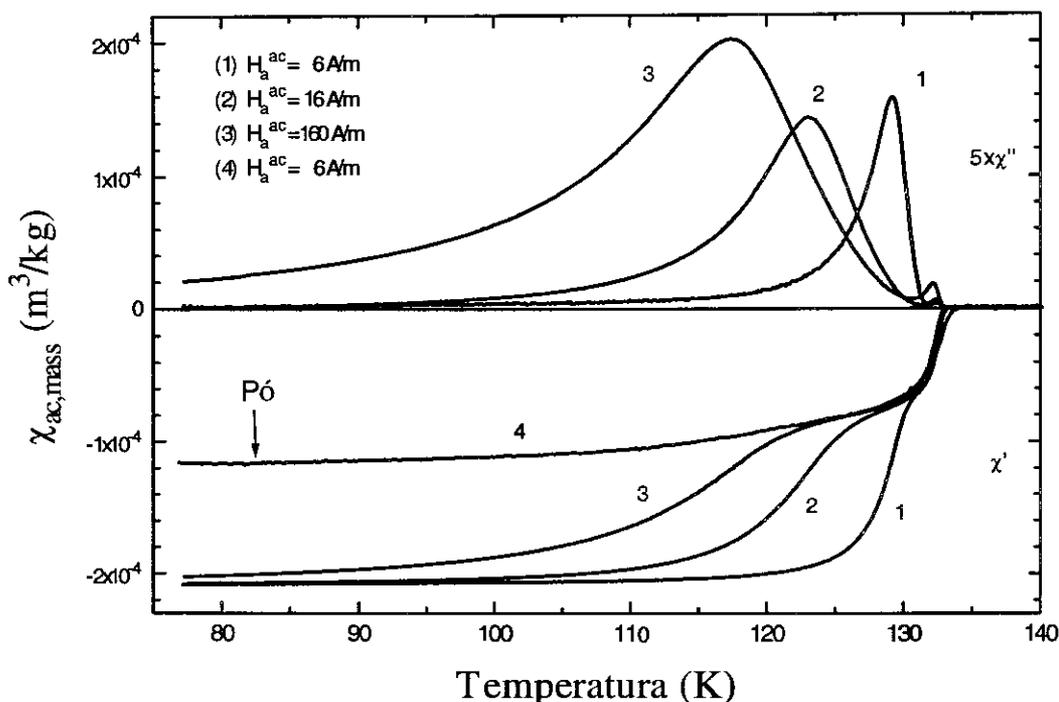


Figura 14 – Comparação entre a blindagem magnética de um bastão supercondutor ( $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ), com a região intergrãos e a intragrãos e um pó que só apresenta a região intragrãos.

A curva (4) corresponde a blindagem magnética de um pó formado por partículas com tamanho médio de  $65\mu\text{m}$  e submetido a  $H^{\text{ac}} = 6 \text{ A/m}$ , enquanto as curvas (1),(2) e (3) e correspondem as blindagens magnéticas de um bastão com  $1 \times 2 \times 4 \text{ mm}^3$  de dimensões submetido à campos magnéticos de  $H^{\text{ac}} = 6, 16$  e  $160 \text{ A/m}$  respectivamente. Todas as curvas correspondem a mesma amostra, ou seja,  $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  também representada neste trabalho como Re18%.

Como pode ser visto, a medida que o campo aplicado aumenta, a região intergrãos (que tem um campo crítico mais fraco) perde a capacidade de conduzir a supercorrente, tornando-se uma região normal. Dessa forma, a blindagem magnética para uma mesma temperatura diminui a medida que desfazemos (seja através de campo magnético, seja de forma mecânica) a ligação entre os grãos.

Considerando esse efeito, há de ser ter cuidado quando comparamos amostras em forma de bastão ou pastilha, pois os efeitos das ligações entres os grãos certamente prejudicarão a análise.

Para se ter uma idéia real sobre a qualidade da amostra, deve-se moer a pastilha produzida tomando o cuidado de medir a resposta da parte real para um mesmo tamanho de grão, com o mesmo campo aplicado, com a mesma densidade aparente de material. Somente sinais obtidos com a mesma metodologia poderão fornecer parâmetros adequados para a análise comparativa das amostras.

Em sua grande maioria (salvo casos especiais) as amostras dos supercondutores cerâmicos da família Hg,Re-1223 estudados neste trabalho foram medidos com frequência de  $\nu = 430$  Hz, num campo  $H^{ac} = 5$  A/m, com uma densidade aparente de  $\rho = 2,2(3) \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> para o pó acondicionado no suporte de medida. O tamanho de partícula normalizado para estudo da suscetibilidade AC foi de 65 $\mu$ m.

### 2.1.5.3 O sistema de medida de $\chi_{ac}$ .

O sistema de medida de susceptibilidade AC consiste basicamente de uma bobina primária, para excitar a amostra e duas bobinas secundárias, para a captação do sinal-resposta induzido pela amostra. A Figura 14 mostra esquematicamente o conjunto de bobinas e porta amostras utilizado em nossa montagem.

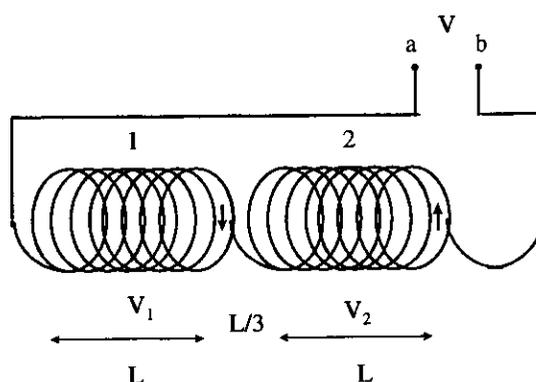


Figura 15 - O circuito mostra as bobinas secundárias ligadas em série com sentido de enrolamento de uma invertido com relação ao da outra, tal que as tensões induzidas em suas espiras têm sinais contrários.

O suporte das bobinas é feito de araldite com talco, que é um material não magnético e possui também baixa contração térmica. Estas propriedades são importantes para a fiação elétrica não quebrar pelas variações de temperatura a que é submetida (2K a 300K). O conjunto de bobinas é montado na superfície externa de um tubo de quartzo de parede dupla entre as quais pode-se fazer vácuo para isolamento térmico ou colocar He para melhorar a troca de calor. Para garantir uma boa homogeneidade de temperatura na amostra, foi instalado um tubo de kapton, internamente ao tubo de quartzo e externamente à haste do porta-amostras (vide fig. 16), recoberto com fios de cobre colados lado a lado no kapton ao longo da haste (para minimizar as correntes induzidas que geram sinais espúrios nas bobinas de captação de sinal) formando uma superfície com boa condutividade térmica, afim de minimizar as diferenças térmicas na região onde fica a amostra.

Um sensor de temperatura (diodo de silício) colado no tubo de kapton, na metade do comprimento  $L$  da bobina primária, é utilizado para medir e controlar a temperatura. Os aquecedores ligados em série estão enrolados em sentidos opostos, em cada uma das extremidades do tubo de kapton. No tubo de quartzo estão coladas as bobinas primária e secundária para captação do sinal-resposta. Uma peça de araldite faz a união entre o tubo de quartzo e o tubo de aço inox (vide fig. 16). A haste do porta-amostras tem movimento livre dentro do tubo de aço inox. Este movimento é realizado pelo conjunto de pistões instalados na extremidade superior do tubo de inox, no exterior do criostato de fluxo.

Todo o conjunto mostrado na figura 16 é colocado no criostato de fluxo, conforme fig. 11. O controle e a medida de temperatura são feitos por um controlador de temperatura *Lake Shore*, modelo 330. As bobinas secundárias são praticamente idênticas, e são constituídas de 800 espiras cada uma. O diâmetro do fio e o número de voltas são estimados de modo a obter-se um alto valor de indutância. O número de espiras deve ser o suficiente, para se ter um sinal razoável, e não pode ser excessivo para medir aplicando uma tensão de excitação de alta frequência. O comprimento de cada bobina secundária é cerca do dobro do comprimento do porta-amostras, para evitar os efeitos de borda. Elas são ligadas em série, com o sentido de enrolamento de uma invertido em relação ao da outra (vide fig. 15), e estão separadas por uma distância de cerca de  $1/3$  do comprimento de uma delas. Esta separação visa minimizar os efeitos de indutância mútua. O conjunto é colocado coaxialmente no centro da bobina primária.

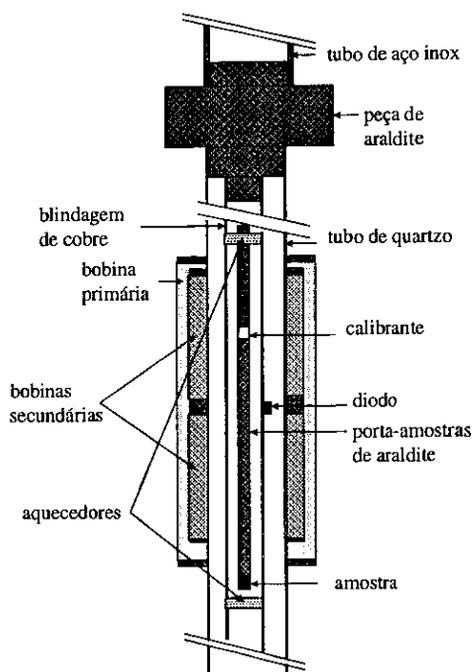


Figura 16 - Esquema do haste da susceptibilidade AC, detalhando a parte onde estão as bobinas e a amostra a ser medida

A bobina primária é alimentada por um gerador de sinal que produz um campo magnético alternado  $H^{ac}$  no seu interior que é fixado em 6 A/m de amplitude. O seu comprimento é cerca de duas vezes o comprimento total do conjunto de bobinas secundárias, para que a região de campo magnético homogêneo seja grande o suficiente para contê-las.

O porta-amostras, feito de araldite (material não magnético) possui dois compartimentos, um para a amostra de calibração e outro para a amostra que se quer estudar. A distância entre esses compartimentos é tal que uma das amostras fica fora do sistema de bobinas, enquanto se mede a outra. Dois pistões, localizados na parte superior da haste do porta-amostras, fora do criostato, movimentam as amostras. Um deles, com deslocamento maior, faz a troca de amostras, o outro, com deslocamento igual à distância entre os centros das bobinas secundárias, move a amostra de uma bobina secundária até a outra. Utilizam-se dois relês, um para cada pistão, para controlar estes movimentos. Uma rotina do programa de susceptibilidade aciona os relês na seqüência descrita, aplicando uma tensão em seus terminais através da saída

paralela do computador. O diagrama de bloco do sistema de susceptibilidade é mostrado na figura 17.

Primeiramente é medida a tensão (em fase e quadratura) induzida em cada uma das bobinas secundárias devido ao calibrante e depois a medida é repetida para a amostra que se deseja estudar. O valor absoluto da susceptibilidade é obtido através das equações:

$$\chi'_{ac} = const \times \left\{ \frac{M_{am}}{m_{am}} \right\} \times (2\alpha K \chi'_{ac}(\omega)) \quad (2.5.1.16)$$

e

$$\chi''_{ac} = const \times \left\{ \frac{M_{am}}{m_{am}} \right\} \times (2\alpha K \chi''_{ac}(\omega)) \quad (2.1.5.18)$$

Onde  $M_{am}$  é o peso molecular da amostra,  $m_{am}$  é a massa da amostra,  $2\alpha K \chi'_{ac}(\omega)$  e  $2\alpha K \chi''_{ac}(\omega)$  são as tensões, em fase e em quadratura, medidas nos terminais das bobinas secundárias para a amostra em estudo. A constante é dada por:

$$const = \left\{ \frac{M_C}{m_C} \right\} \frac{c}{T - \theta_P} \frac{1}{2\alpha K \chi'_{cal}(\omega)}, \quad (2.1.5.19)$$

onde  $M_C$  é o peso molecular do calibrante,  $m_C$  é a massa do calibrante,  $2\alpha K \chi'_{cal}(\omega)$  é a tensão em fase para o calibrante, e  $\theta_P$  o valor da temperatura característica do calibrante de acordo com o modelo Curie-Weiss.

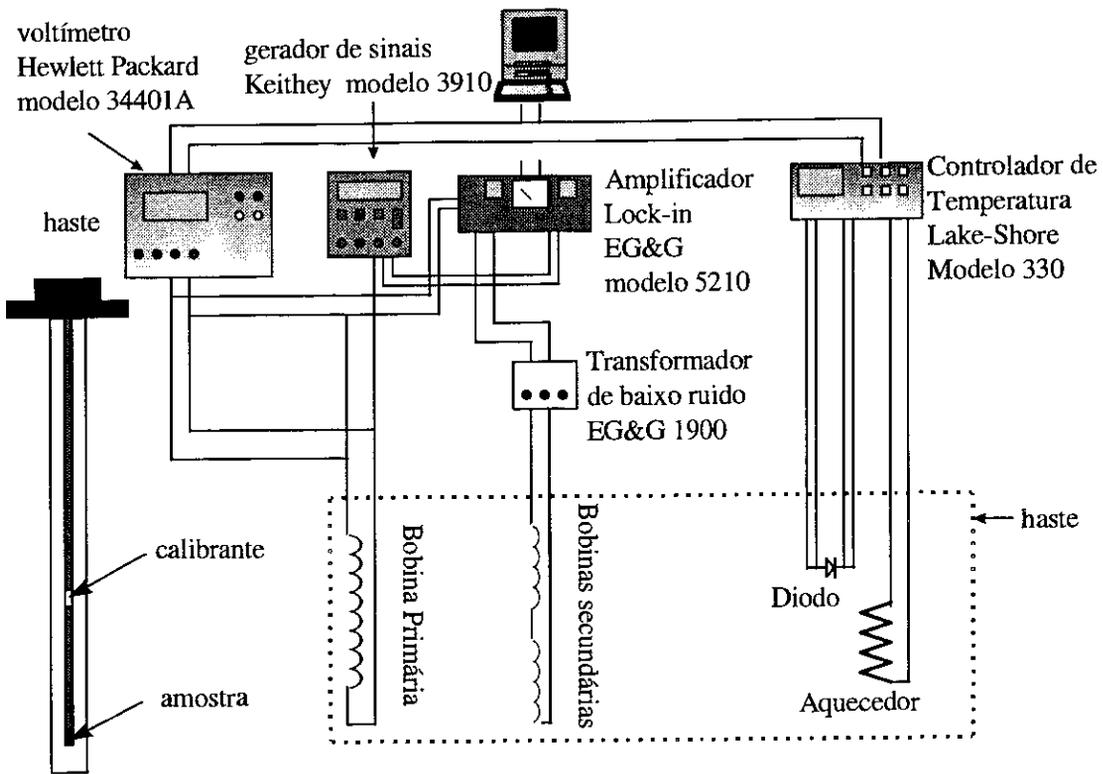


Figura 17. Diagrama de bloco do sistema de medida da susceptibilidade AC

Utilizamos como calibrante o composto sulfato férrico de amônia, com fórmula química:  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , que é antiferromagnético abaixo de  $\theta_p = 0,03 \text{ K}$ , com momento efetivo  $p_{\text{eff}} = 5,89$ . O valor teórico da constante de Curie é obtido através da seguinte equação:

$$C = \frac{N_a \mu_B^2 p_{\text{eff}}^2}{3k_B} \quad (2.1.5.20)$$

onde  $p_{\text{eff}} = g\{J(J+1)\}^{1/2}$ , sendo  $g$  o fator de Landé e  $J$  é o número quântico do momento angular total,  $N_a$  é o número de Avogadro,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $\mu_B$  o magneton de Bohr.

## 2.2 Medidas feitas sobre pressão externa hidrostática

### 2.2.1 Introdução

Como já foi exposto anteriormente (item 1.5.1) podemos classificar os sistemas de pressões em três grandes grupos, a saber:

1. *Pressão hidrostática.*
2. *Pressão quasi-hidrostática.*
3. *Pressão uniaxial.*

Em geral, sistemas que são considerados hidrostáticos não trabalham em pressões superiores a  $P > 30$  GPa. Considerando faixas de pressões iguais ou menores que 3 GPa, pode-se indicar o modelo da célula cilíndrica de cobre berílio (CuBe) como o representante tipicamente usado nos experimentos encontrados na literatura. Essa célula é basicamente composta por um longo cilindro no qual existe um furo. A amostra é colocada em um extremo desse furo e no outro extremo encontramos um cilindro feito de carbeto de tungstênio (WC). Entre as duas partes encontra-se o meio compressor que pode ser gás Hélio, ou um líquido cujo comportamento compressível seja bem conhecido. Ao se empurrar o pistão, transferimos para o meio a pressão desejada [101].

Dentro ainda da região hidrostática podemos encontrar as células de pressão que usam dois elementos de WC contrapostos para pressionar o meio líquido contido em um furo dentro de uma chapa de aço. Esse método, também chamado de célula de Bridgman [102]. Quando substituímos os dois elementos de WC por diamantes denominamos o método como DAC, “Diamond Anvil Compression”. Em ambos os casos, o sistema é considerado hidrostático quando está trabalhando em pressões menores do que 30 GPa.

Sistemas quasi-hidrostáticos aparecem, quando trabalhamos com pressões da ordem de 30 GPa. Nestes casos passamos a trabalhar com sistemas nos quais podem ocorrer aparecimentos de zonas com tensões mecânicas direcionadas em regiões específicas da área em teste. Isso quer dizer que, dependendo do tipo de amostra envolvida, esse tipo de não uniformidade pode causar erros de interpretação. Esse geralmente é o caso para os novos supercondutores a base de óxido de cobre que se apresentam sob a forma cristalina. O aparecimento de pontos tensões mecânicas

direcionadas em uma dada região do cristal pode causar mudança da propriedade física medida, uma vez que esses novos supercondutores apresentam fortes anisotropias em geral.

Sistemas uniaxiais são sistemas que se aplicam muito bem na realização de testes em amostras na forma de filmes finos ou monocristais. Geralmente esses sistemas usam a diferenças de coeficientes de dilatação lineares para proporcionar a aplicação de tensões mecânicas direcionais nas amostras. Dessa forma, pode-se estudar a influência da pressão aplicada em direções específicas. Esse tipo de estudo é muito indicado no caso dos novos supercondutores cerâmicos a base de óxido de cobre (CuO).

### **2.2.2 A Pressão Hidrostática**

Como dito na introdução, alguns sistemas podem produzir pressão hidrostática em regiões de  $P < 3$  GPa. No caso do sistema mais comum usado na literatura, a célula de CuBe, a pressão hidrostática exercida sobre a amostra é gerada por um líquido contido dentro de um orifício cilíndrico. De modo geral, pode-se dizer que a montagem usa em uma das extremidade a amostra e na outra um pistão com vedação. O sistema será descrito detalhadamente no parágrafo a seguir.

Para o caso de medidas de transporte, resistência ou corrente crítica, as amostras a serem estudadas (geralmente duas) encontram-se instaladas em um suporte feito de Teflon e com geometria retangular. A espessura desse suporte é reduzida em relação ao diâmetro do furo (espessura  $\approx$  diâmetro/10). Esse suporte está fixo através de verniz em uma peça de CuBe, por onde passam os fios de cobre que entram na cavidade a ser pressionada. Essa peça completa (duas amostras e suporte de Teflon) pode ser observada em detalhes na Tese de Doutorado de M. Fontes [101]. A montagem aqui segue dois caminhos distintos, a saber:

1. Pressões de até 2,5 GPa.
2. Pressões de até 1,2 GPa.

Considerando o primeiro caso, colocamos em uma das extremidades do furo cilíndrico um pistão auto vedante. Após isso preenchemos a cavidade com o líquido compressor. O suporte com a amostra é montado diretamente na outra extremidade do furo da cavidade, vedando-o completamente. Utilizando-se um outro pistão externo, faz-

se pressão através de uma prensa hidráulica no pistão interno. Dessa modo, o líquido é comprimido e a amostra recebe essa pressão através desse mesmo líquido. Com o uso de uma porca, fixa-se a posição do pistão interno. A máxima pressão aplicada neste sistema é definida pelo limite de resistência do material no qual o furo foi feito. Esse material no nosso caso, aço D6, suporta pressões de até 3,0 GPa quando termicamente tratado

No segundo caso, colocamos dentro do furo cilíndrico um copo de Teflon. Esse copo de Teflon passa a ter dupla finalidade, a saber:

- transferir a pressão que é feita pelo pistão metálico sobre o mesmo ao líquido que ele contem em seu interior,
- tornar a vedação mais eficiente.

Para um melhor entendimento, desenhou-se abaixo a célula de pressão.

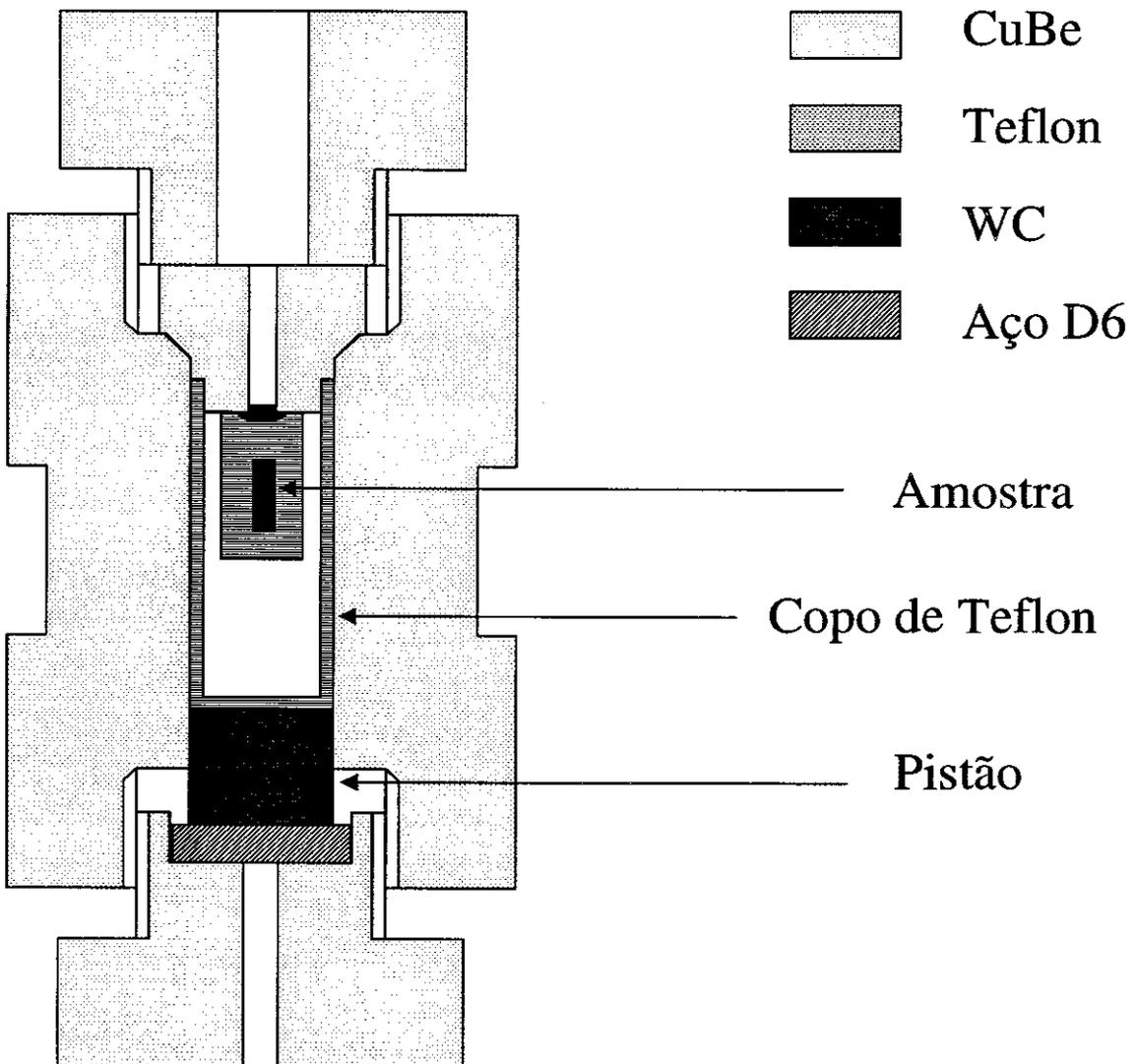


Figura 18 – Desenho da célula de pressão para trabalhos em faixas de pressão da ordem de 1 GPa e com o uso de um tubo interno auto-vedante de Teflon.

A instalação se dá primeiramente colocando-se o copo de Teflon repleto com o líquido dentro da cavidade cilíndrica. Após isso, instalamos na parte inferior o pistão metálico. Em seguida instalamos o suporte de CuBe com a amostra na outra extremidade, vedando o sistema. Como no caso anterior, utiliza-se um outro pistão externo para exercer pressão sobre o pistão interno. Porém, neste caso, o copo de Teflon é que primeiramente deforma-se, passando essa informação para o líquido. Como o Teflon se deforma elásticamente nessa faixa de pressão o processo pode ser reversível. Na extremidade onde o suporte da amostras foi instalado o Teflon sofre uma expansão que aumenta o poder de vedação do mesmo. Esse tipo de montagem foi utilizada inicialmente por Market et al [103] e tem seu limite de pressão definido pela resistência do Teflon a pressão. Quando o mesmo sai do regime elástico ele sofre deformações plásticas que o levam ao rompimento, causando um vazamento.

Para monitorar a pressão, junto a amostra é colocada uma resistência de manganina. Esse material apresenta uma relação entre a deformação sofrida e a pressão aplicada. Uma das propriedades mais interessantes da manganina é sua pequena variação da resistência com a temperatura. Sendo assim, em medidas de transporte com variação da temperatura o valor da resistência praticamente se mantém constante. Isso torna a manganina um sensor muito qualificado para detectar variações de pressão com a temperatura, uma vez que a mesma varia muito pouco com a temperatura.

Em geral, o líquido transmissor de pressão é uma mistura de um álcool com um óleo mineral ou com um outro álcool. Para os experimentos descritos nesta tese utilizou-se uma mistura de n-pentano com isoamil-álcool na proporção de 1:1. Essa mistura apresenta uma variação da pressão com a temperatura muito bem definida por J.Thompson [104].

### **2.2.3 Medida de resistência sob pressão hidrostática.**

As amostras instaladas no suporte de Teflon foram preparadas para obter-se boas leituras de resistência usando o método padrão de quatro pontas. Em geral essas amostras apresentam dimensões de  $0,7 \times 1,5 \times 4 \text{ mm}^3$ . Os contatos foram feitos com tinta prata marca DuPont. Os fios de cobre foram estanhados e posteriormente colados nas amostras através da tinta prata. Todos os contatos foram aferidos tomando-se em

conta que os valores da resistência de contato deveriam estar entre um mínimo de  $1 \Omega$  e um máximo de  $10 \Omega$ . Para se verificar esses valores usou-se um multímetro HP 3444.

As medidas de resistência foram feitas usando o método AC, já descrito no item 2.1.4, para minimizar ainda mais a influência dos contatos. Para tanto, utilizou-se uma ponte AC feita pela empresa Linear Research Inc., modelo LR-700 AC. Na figura 19 esta desenhado o diagrama esquemático geral usado na medida.

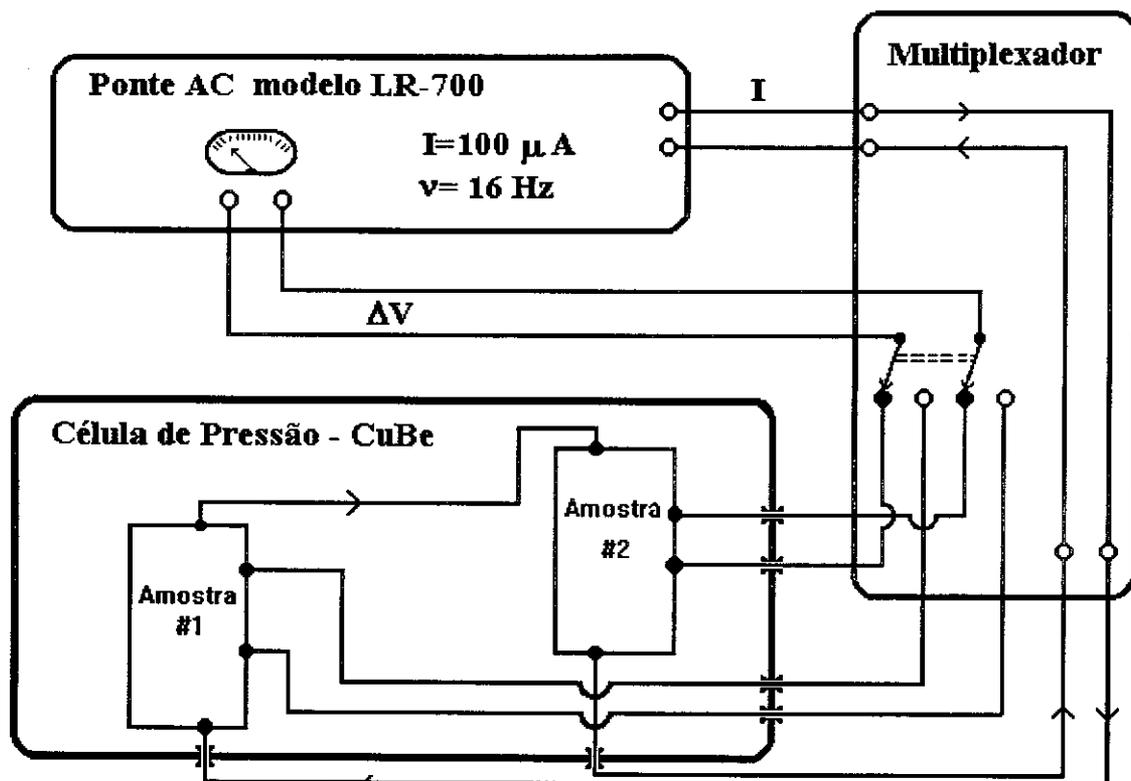


Figura 19. Pode-se verificar que a corrente escolhida passa pelas duas amostras ao mesmo tempo. O multiplexador escolhe o canal a ser lido.

Todas as medidas utilizaram a frequência de  $v = 16\text{Hz}$  e correntes de  $I = 100\mu\text{A}$ . Como essa ponte possui um multiplexador, num mesmo experimento tornou-se possível realizar a medida de duas amostras simultaneamente.

O controle de temperatura da célula de pressão foi feito através do uso de um diodo de GaAlAs (GAL8956) instalado dentro do corpo metálico da célula de pressão, através de um orifício. Esse sensor foi ligado a um controlador de temperatura fabricado pela firma LakeShore, modelo 340. A medida que a temperatura desejada era escolhida, o controlador enviava potência a uma resistência de manganina instalada do lado de fora

da célula de pressão. Para que houvesse um bom controle sobre a estabilidade térmica escolheu-se bons parâmetros de PID. O programa de controle foi totalmente desenvolvido no CBPF e a precisão sobre as medidas de temperatura atingiram valores de 0,005 K, dependendo do tempo disponível para se efetuar a medida.

Como procedimento padrão, a pressão hidrostática aplicada a amostra foi aferida através da resistência de manganina mantendo-se a célula em um ambiente com temperatura controlada durante 01 hora. Após esse período, a pressão era verificada e registrada, seguindo-se então para a montagem da célula na haste de inserção do criostáto de fluxo. Uma vez terminada a variação de temperatura, mudava-se a pressão repetindo o procedimento descrito neste parágrafo. Todo o procedimento de mudança de pressão foi feito respeitando-se os parâmetros de segurança exigidos na manipulação de células de pressão (uso de máscaras, luvas e não proporcionando variações térmicas abruptas na célula).

## **2.3 Técnicas de preparação das amostras**

### **2.3.1 Uma introdução sobre as possíveis reações químicas.**

Em geral, as amostras de cerâmicas supercondutoras a base de óxido de cobre podem ser produzidas por reação sólida, por via líquida ou através de métodos de deposição. Considerando o caso da via sólida, pode-se dizer que as amostras de mercúrio dopadas com rênio (Re), doravante denominadas como  $Hg_xRe_{12(n-1)}n$  com  $n=1,2,3$  ou 4, podem ser produzidas ao menos por dois caminhos distintos, a saber:

- A mistura direta e estequiométrica de óxidos com subsequente compactação e seu posterior tratamento térmico.
- A mistura e tratamento térmico de todos os óxidos, exceto o óxido de mercúrio, formando um composto denominado precursor. De posse desses precursores, previamente preparados, realiza-se uma nova mistura estequiométrica entre o óxido de mercúrio e esse precursor, promovendo, em seguida uma segunda reação sólida.

No caso da série Hg,Re-1223, optou-se sempre pelo segundo método, ou seja, a preparação prévia de um precursor. Esse caminho mostrou ser vantajoso quando se utiliza carbonatos na síntese, pois dessa forma pode-se eliminar totalmente o carbono sem que óxido de mercúrio se decomponha (no precursor não existe a adição do óxido de mercúrio). Além disso, utilizando a difração de raios-X do precursor pode-se avaliar o teor de oxigênio presente no mesmo. Consequentemente, pode-se também determinar qual o teor de oxigênio presente na amostra.

No caso do uso de um precursor, deve ser salientado aqui que a substituição com rênio proporciona uma forma segura de evitar-se a contaminação do carbono na amostra. O óxido de rênio (Re) apresenta uma coordenação tetraédrica, o que o torna um grande aprisionador de oxigênios. Esse elemento colocado no precursor evita que o carbono se ligue aos oxigênios tornando possível com isso a manipulação do material fora de uma câmara com atmosfera inerte.

Seja pela reação direta dos óxidos, seja através da mistura de um precursor previamente tratado com o óxido de mercúrio, o processo de síntese dos supercondutores a base de mercúrio é mais complicado que o processo utilizado nas famílias do ítrio (Y) ou lantânio (La). Essa complicação provém do fato que o óxido de mercúrio se decompõe em vapor metálico de mercúrio e oxigênio em torno de 773 K (500 °C). Sendo assim a reação sólida de síntese deve ocorrer em ambiente selado e com um bom sistema de segurança contra vazamentos, se por ventura ocorrer algum.

Os métodos mais difundidos para a preparação das amostras supercondutoras a base de mercúrio estão relacionados [30] a seguir:

1. *Método de encapsulamento comum (CEM).*
2. *Método de alta pressão isostática (HIP).*
3. *Método de alta temperatura e alta pressão (HP-HT).*

No primeiro caso, CEM - "Commun Encapsulation Methods", após misturarmos o precursor ao óxido de mercúrio e compactarmos a mistura, colocamos a amostra conformada em forma de retângulo e embrulhada em ouro dentro de um tubo de quartzo. Após isso evacuamos o tubo e o lacramos em vácuo. Portanto, neste método a estequiometria dos compostos é conservada, dado que todo o gás presente na reação continuará dentro do tubo ou na amostra. Eventuais sobras de mercúrio líquido ou

oxigênio podem ser muito bem determinadas tomando-se o cuidado de medir a massa da amostra bem seca antes do processo de selagem no tubo de quartzo. O fator restritivo neste caso é a pressão que o tubo de quartzo pode suportar. Para o caso de compostos como o da família do mercúrio, pressões internas podem surgir com o aumento da temperatura (decomposição de HgO), ocasionando a fadiga das paredes do tubo com a posterior fratura e vazamento. Os tubos normalmente usados neste trabalho tem diâmetro interno de 8 mm e paredes de 1 mm de espessura, suportando pressões internas de até 4,5 MPa em 1173 K.

O segundo método, HIP - “High Isostatic Pressure”, pode ser considerado uma extensão do primeiro método. Neste caso, sendo necessário atingir maiores pressões internas na ampola de quartzo, colocamos a mesma dentro de um forno com controle de pressão isostática. Dessa forma, aumentando a pressão fora da ampola podemos atingir pressões maiores dentro da mesma sem que esta venha a explodir.

O terceiro método, HP-HT “High Pressure - High Temperature”, fornece a facilidade de reduzir o volume disponível para a decomposição do mercúrio ao volume da amostra, evitando com isso qualquer perda de mercúrio. Esse método geralmente usa ampolas de ouro (Au) como conformador da amostra. Essas ampolas são compactadas sob altas pressões e aquecidas a altas temperaturas simultaneamente. O único obstáculo encontrado aqui é que algumas vezes o Au reage com o mercúrio formando uma liga e modificando a estequiometria inicial da amostra.

### 2.3.2 O uso de precursores.

O melhor método para se obter amostras sólidas monofásicas no menor intervalo de tempo possível com a menor temperatura possível seria obtido se uma mistura dos reagentes a nível atômico fosse obtida. Como isso é impraticável para uma primeira mistura dos reagentes, a opção da preparação de precursores pode aproximar-se dessa idéia. Com o precursor podemos realizar diversas reações seguidas de homogenizações para se obter uma perfeita mistura dos reagentes. Além disso, passamos a nos livrar de substâncias indesejáveis tais como o CO<sub>2</sub>. O trabalho de Q.M. Lin et al [105] descreve o efeito da qualidade do precursor sobre a síntese do membro n=3 da família Hg-12(n-1)n. O autor demonstra que a substância CaHgO<sub>2</sub> e o composto Hg-1212 aparecem no

começo da reação sendo subseqüentemente convertidos em Hg-1223. Uma outra importante conclusão que aparece nesse trabalho dá conta que o grau de homogenização entre o cálcio (Ca) e o cobre (Cu) influencia diretamente a formação dessa fase, dado que o aparecimento da ligação CaO requer altas temperaturas de síntese e grande quantidade de tempo.

O precursor usado na síntese das amostras de Hg,Re-1223, consiste geralmente de uma mistura de fases estequiométricas e não estequiométricas. Essa última permite a incorporação de oxigênios extras o que contribui para a oxidação e síntese dos compostos [30]. Vejamos algumas dessas fases:

- $Ba_4CaCu_3O_{8+\delta}$  -> denominada (413) com valência do Cu = +2 até +3
- CuO -> com valência do Cu = +2.
- $BaCu_2O_2$  -> denominada (102) com valência do Cu = +1.
- $BaCuO_{2+\delta}$  -> com valência do Cu = +2 até +3.
- $Ca_2CuO_3$
- CaO
- $Ba_2CuO_3$
- $Ba_4CaCu_2O_7$

Dessa forma pode-se obter o controle cuidadoso do precursor através do estudo do espectro de raios-X. A quantificação dos compostos indicados permite que de antemão se determine o grau de mistura entre o Ca e Cu, ou seja, quanto mais 413 estiver presente maior a homogenização. Além disso, a valência média do cobre esperada no composto para otimizar  $T_C$  é  $v_{Cu} = +2.2$  [30], portanto, quanto maior a quantidade de 413 mais próxima a valência do cobre desse valor. Esse controle sobre o precursor se faz necessário, pois sua composição é determinante na produção das amostras de Hg,Re-1223 em ampolas de quartzo seladas à vácuo.

Uma vez que a reação entre o óxido de mercúrio e o precursor ocorre em um ambiente selado, a estequiometria da amostra produzida é determinada antecipadamente pela estequiometria do precursor. Se este apresentar falta de oxigênio, a amostra apresentar-se-á “subdopada” em oxigênio, “undopped” e o  $T_C$  diminuirá. No caso

contrário a amostra apresentar-se-á “superdopada”, “overdoped” e também ocorrerá a diminuição de  $T_C$ .

Através da análise comparativa dos difratogramas de raios-X dos precursores usados, foi possível observar que existe uma correlação clara entre o incremento de  $Ba_4CaCu_3O_{8+\delta}$ , ou também chamada fase (413), e o decremento da fase da fase  $BaCu_2O_2$  onde encontramos o íon  $Cu^{+1}$ . Isso pode ser visto claramente na figura mostrada a seguir.

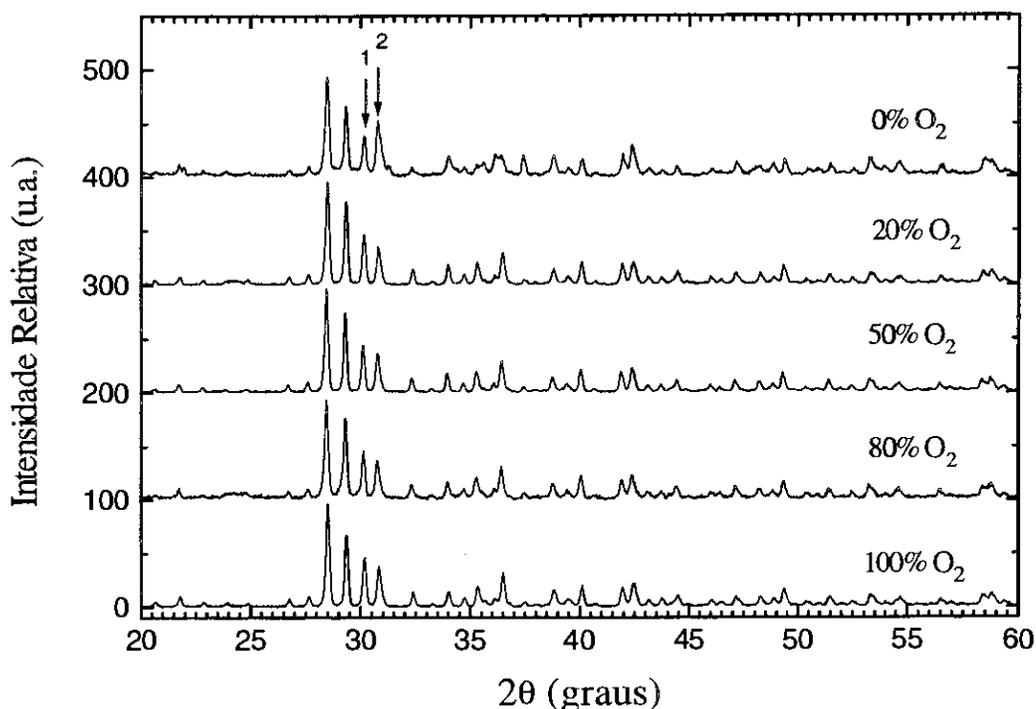


Fig. 20 - A seta como o número 1 representa a diminuição da fase (102) e a seta número 2 representa o aumento da fase (413). A indicação do oxigênio representa a proporção entre  $O_2$  e Ar usada no fluxo de gás que tratou a amostra.

Uma mistura rica em oxigênio favorece a formação de  $BaCu_2O_2$ . Uma mistura mais pobre em oxigênio favorece a formação de  $Ba_4CaCu_3O_{8+\delta}$ . Como já foi dito, a formação da fase  $Ba_4CaCu_3O_{8+\delta}$  vai na direção de levar a valência média do cobre nesse precursor a valores próximo de +2.2.

### 2.3.3 A rotina usada para a preparação do composto Hg,Re-1223.

#### O caso geral $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$

As amostras de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  foram produzidas através de dois encaminhamentos distintos, a saber:

1. *Processamento via método CEM-TBA.*
2. *Processamento via método HIP*

No primeiro objetivou-se preparar a amostra através do método CEM para estudo dos parâmetros termodinâmicos, tendo o medidor TBA [41,42] como sensor de pressão acoplado a ampola de quartzo. Neste caso, parâmetros como pressão e temperatura foram monitorados durante a reação. Medidas da suscetibilidade magnética das amostras assim produzidas foram utilizadas como parâmetro de qualidade. Procurou-se dessa forma otimizar o processo de produção analisando o aparecimento de fases supercondutoras diferentes da  $n=3$ .

No segundo encaminhamento visou-se a produção de umas amostras de alta qualidade usando os parâmetros termodinâmicos já determinados no processo anterior. Para essa otimização das amostras utilizou-se do método HIP já descrito anteriormente no item 2.3.1.

### 2.3.4 A Técnica TBA-CEM.

O processo, denominado “CEM- Commun Encapsulation Methods” é um processo que pode ser usado para realizar reações sólidas que necessitem de uma atmosfera controlada e estequiometricamente balanceada. Os compostos da série Hg,Re-12(n-1)n tem sido desenvolvidos em grande parte através desta técnica. Nesta técnica somente os parâmetros tempo de síntese e temperatura estão acessíveis.

A combinação da técnica CEM com a medida de pressão “in situ”, gerou o novo processo adotado para o estudo inicial das reações envolvidas durante a produção deste composto. Essa medida “in situ” denominada TBA [41,42] permite determinar o valor

da pressão em cada temperatura. Essa nova técnica será denominada como “CEM-TBA”.

No processo CEM-TBA deu-se ênfase ao levantamento de parâmetros termodinâmicos envolvidos na reação, tais como pressão interna desenvolvida pela reação no interior do tubo de quartzo, Entalpia de formação e temperatura de síntese. Para esse processo as amostras foram preparadas seguindo os passos abaixo especificados :

### **A rotina de preparação utilizada no método CEM-TBA**

As amostras de  $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$  foram preparadas com a mistura do precursor com o óxido de mercúrio.

### **A preparação do precursor $Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$**

Segue abaixo a descrição resumida do processo usado na preparação do precursor:

1. Secagem, pesagem e mistura dos seguintes reagentes :  $ReO_2$  (99,99%),  $Ba_2Ca_3Cu_3O_{7+\delta}$  (PRAXAIR 99,9%) .
2. Compactação do pó homogeneizado em forma de barra retangular.
3. Tratamento térmico em fluxo de  $O_2$  com rampa de subida de  $8,3 \times 10^{-2} K/s$  ( $300^\circ C/h$ ), 1123 K ( $850^\circ C$ ) durante  $4,32 \times 10^4 s$  (12h) e rampa de descida de  $8,3 \times 10^{-2} K/s$  ( $300^\circ C/h$ ).
4. Moagem em gral de ágata, seguida de nova compactação em forma de barra retangular.
5. Tratamento térmico em fluxo de  $O_2$  com rampa de subida de  $8,3 \times 10^{-2} K/s$  ( $300^\circ C/h$ ), 1203 K ( $930^\circ C$ ) durante  $4,32 \times 10^4 s$  (12h) e rampa de descida de  $8,3 \times 10^{-2} K/s$  ( $300^\circ C/h$ ).
6. Moagem em gral de ágata seguida de nova compactação em forma de barra retangular.
7. Tratamento térmico em fluxo parcial de  $O_2$  ( $\approx 15\% O_2$  e  $75\%$  de Ar) com rampa de subida de  $8,3 \times 10^{-2} K/s$  ( $300^\circ C/h$ ), 1203 K ( $930^\circ C$ ) durante  $4,32 \times 10^4 s$  (12h) e

rampa de descida de  $8,3 \times 10^{-2}$  K/s ( $300^{\circ}\text{C/h}$ ). Esse tratamento é controlado por um misturador de fluxo marca QuantaCrome, usando gases com 99.9% de pureza.

### **A preparação da amostra $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$**

Uma vez preparado o precursor, com o devido teor de oxigênio controlado podemos passar para a preparação da amostra usando o medidor TBA e a método CEM. Esse procedimento acha-se descrito a seguir:

1. Moagem do precursor em gral de ágata com a adição estequiométrica de HgO (99,9998%).
2. Compactação do pó produzido em pastilhador de forma de barra retangular.
3. Neste ponto a amostra compactada é embrulhada em ouro (Au 99,999%) e colocada para secar na estufa a 373 K ( $100^{\circ}\text{C}$ ) preenchida com  $\text{N}_2$ , permanecendo por duas horas dentro da mesma.
4. Uma ampola de quartzo com 1 mm de espessura de parede, 100 mm de comprimento e com diâmetro interno de 8 mm é instalada junto ao TBA, de modo que uma de suas extremidades permaneça em contato com a espira de quartzo to TBA. A outra extremidade fica aberta aguardando a amostra.
5. Após a secagem a amostra é introduzida dentro de uma capsula de quartzo pela extremidade que ficou aberta. Junto com a amostra utiliza-se um bastão de quartzo 99% para preencher o espaço vazio, perfazendo uma fator de preenchimento de  $ff = 7,0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ .
6. Dependendo do tratamento efetuado no precursor, adiciona-se uma pequena quantidade de mercúrio líquido junto com a amostra (geralmente  $8 \times 10^{-5} \text{ kg}$ ). Esse fator é denominado  $ff_{\text{Hg}}$  (fator de preenchimento do mercúrio).
7. A ampola de quartzo é submetida a um vácuo mecânico ( $10^2 \text{ Pa}$ ) por uma hora.
8. A ampola selada é sob vácuo. Nesse ponto, TBA em ampola perfazem o mesmo conjunto.
9. Um termopar é instalado do lado de fora do tubo de quartzo e ao lado da amostra.
10. O conjunto todo é colocado dentro de um forno.
11. Uma vez instalado segue-se o roteiro térmico previamente determinado.

### 2.3.5 O uso do forno de pressão - HIP

Este processo pode ser considerado um processo intermediário entre o CEM e o “HP-HT- High Pressure-High Temperature”. No processo de nominado “HIP-High Isotatic Pressure” a amostra é selada em uma ampola de quartzo evacuada previamente, porém essa ampola é colocada em um forno que pode aceitar pressões isostáticas oriundas de um gás admitido no interior do mesmo. Neste caso, as amostras de Hg,Re-1223 podem ser submetidas a pressões mais elevadas, uma vez que a pressão isostática exercida sobre as paredes da ampola incrementa a resistência da mesma.

Para trabalhar com o sistema HIP um forno de pressão isostática foi construído. O sistema acha-se representado no esquema abaixo:

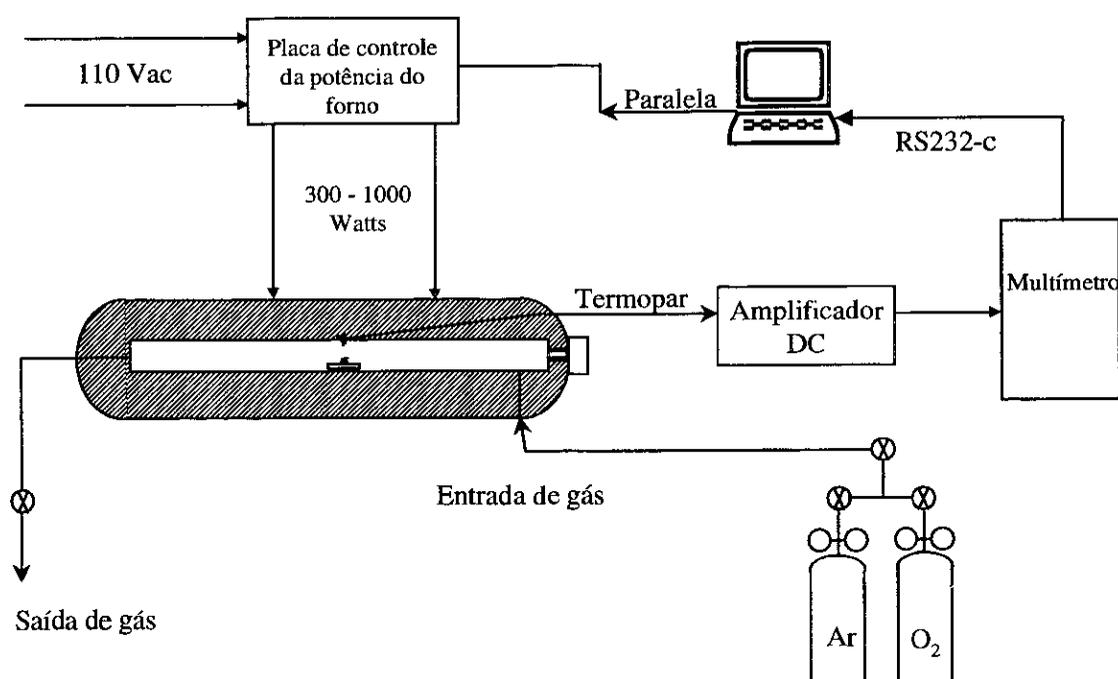


Figura 21 – Representação esquemática do forno de pressão isostática construído especialmente para a produção de amostras através do método HIP.

No caso da técnica **HIP**, foi dada a ênfase a produção de amostras mais densas e com o volume de fase supercondutora elevada. Procurou-se também aumentar o tempo de síntese.

## A preparação do precursor $\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$

As etapas básicas desenvolvidas nesse processo acham-se abaixo discriminadas:

1. Secagem, pesagem e mistura dos seguintes reagentes :  $\text{ReO}_2$  (99,999%),  $\text{BaCO}_3$  (99,9996%),  $\text{CaCO}_3$  (99,9995%) e  $\text{CuO}$  (99,9998%) . De forma alternativa, foi utilizado precursor comercial, marca PRAXAIR, cuja composição básica é  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  (99,99%) adicionado ao  $\text{ReO}_2$  (99,999%).
2. Compactação do pó homogenizado em forma de barra retangular.
3. Tratamento térmico em fluxo de  $\text{O}_2$  com rampa de subida de  $8,3 \times 10^{-2}$  K/s ( $300^\circ\text{C/h}$ ), 1123 K ( $850^\circ\text{C}$ ) durante 12h e rampa de descida de  $-8,3 \times 10^{-2}$  K/s.
4. Moagem em gral de ágata, seguida de nova compactação em forma de barra retangular.
5. Tratamento térmico em fluxo de  $\text{O}_2$  com rampa de subida de  $8,3 \times 10^{-2}$  K/s ( $300^\circ\text{C/h}$ ), 1203 K ( $930^\circ\text{C}$ ) durante  $4,32 \times 10^4$  s (12h) e rampa de descida de  $-8,3 \times 10^{-2}$  K/s.
6. Moagem em gral de ágata seguida de nova compactação em forma de barra retangular.
7. Tratamento térmico em fluxo de  $\text{O}_2$  com rampa de subida de  $8,3 \times 10^{-2}$  K/s ( $300^\circ\text{C/h}$ ), 1203 K durante  $4,32 \times 10^4$  s (12h) e rampa de descida de  $-8,3 \times 10^{-2}$  K/s.
8. Moagem em gral de ágata seguida de nova compactação em forma de barra retangular.
9. Compactação do pó produzido em pastilhador de forma retangular, tendo como pressão o valor de 40 MPa.
10. Tratamento térmico em fluxo de  $\text{O}_2$  e Ar combinados, de forma a reduzir o teor de oxigênio na amostra, com rampa de subida de  $8,3 \times 10^{-2}$  K/s ( $300^\circ\text{C/h}$ ), 1203 K ( $930^\circ\text{C}$ ) durante  $4,32 \times 10^4$  s (12h) e rampa de descida de  $-8,3 \times 10^{-2}$  K/s.

### Preparação as amostras $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$

Para a preparação seguiu-se um outro roteiro, diferente do usado no método CEM-TBA, a saber:

1. Moagem do precursor em gral de ágata com a adição estequiométrica de HgO (99,9998%).
2. Compactação do pó produzido em pastilhador de forma cilíndrica, com uso de vácuo mecânico ( $10^2$  Pa), tendo como pressão o valor de 0,1 GPa. Em alguns casos optou-se pelo pastilhador retangular sem uso de vácuo mecânico.
3. Neste ponto a amostra compactada é embrulhada em ouro (Au 99,999%) e colocada dentro de uma capsula de quartzo com 1 mm de espessura de parede, 100 mm de comprimento e com diâmetro interno de 10 mm. Junto com a amostra utiliza-se um bastão de alumina 99% ou um bastão de quartzo 99% para preencher o espaço vazio, perfazendo uma relação de preenchimento de  $7,0 \times 10^2$  kg/m<sup>3</sup> (pastilha retangular) até  $1,1 \times 10^3$  kg/m<sup>3</sup> (pastilha cilíndrica).
4. Adição de mercúrio líquido para aumentar a pressão parcial ( $p_{\text{Hg}}$ ) em 1133 K.
5. A ampola de quartzo é selada a vácuo mecânico ( $10^2$  Pa).
6. A ampola selada é colocada em um forno com pressão de 1,4 MPa (14 bar) de Argônio a 300 K e tratada com uma rampa de subida de  $8,3 \times 10^{-2}$  K/s (300°C/h), 1133 K durante  $8,64 \times 10^4$  s (24 h) com pressão externa a ampola de 2,2 MPa (22 bar) de Argônio nessa temperatura. Logo após, a amostra é resfriada com uma rampa de  $-1,39 \times 10^{-1}$  K/s.

### 3. Estudos sobre a preparação das amostras

#### 3.1 Introdução

Conforme já exposto no item 2.3.1, o processo de síntese dos supercondutores cerâmicos formados com óxido de cobre e com base do elemento mercúrio é um pouco mais complicado que o processo envolvido nos demais supercondutores que usam o mesmo óxido de cobre misturado a outros óxidos e carbonatos não tóxicos. No item 2.3.2 foi colocado claramente que a técnica de preparação de amostra escolhida foi a de produção de amostras através de reação sólida do precursor com o óxido de mercúrio. Neste caso, o óxido de mercúrio sofre decomposição formando vapor de mercúrio metálico e gás oxigênio, o que no caso do uso da técnica de CEM (“Common Encapsulation Methods”) não representa problema dado ao encapsulamento da amostra durante a reação.

Uma das perguntas feitas no item 1.3.2 passa a obter a resposta neste item. Vamos a ela:

1. *Como determinar a pressão dos gases, oriundos da decomposição do HgO, dentro da ampola de quartzo?*

A resposta a essa pergunta foi a invenção do TBA desenvolvida por Alfredo Cunha Gonçalves e Agusti Sin Xicola. Através dessa técnica foi possível verificar, *in situ*, o valor da pressão dentro da ampola durante a síntese da amostra. Além disso, o TBA proporcionou as condições experimentais necessárias para realizarmos os estudos sobre a formação do  $\text{HgCaO}_2$  [106].

#### 3.2 As rampas de aquecimento e resfriamento.

Um dos primeiros estudos realizados sobre a produção de amostras de Hg,Re-1223 foi feito em amostras com 18% Re e teve como principal objetivo a

determinação dos parâmetros associados com a taxa de aquecimento e resfriamento associados a produção das melhores amostras (monofásicas e que apresentavam maior temperatura crítica) [106]. Em ambos os casos, aquecimento e resfriamento, usou-se o resultado da suscetibilidade magnética AC como um parâmetro associado a qualidade da amostra. Esse procedimento foi devidamente confirmado com a correlação estabelecida entre os resultados oriundos da técnica TBA e dos difratogramas de raios-X das amostras.

Para amostras tratadas em 1123 K durante  $3,6 \times 10^4$  s (10 h), revelou-se ser adequado resfriar-se a amostra lentamente, ou seja, sem o uso de taxas de resfriamento muito altas (choque térmico). Como exemplo vemos a figura 22 que mostra a suscetibilidade magnética AC de duas amostras produzidas com diferentes taxas de resfriamento.

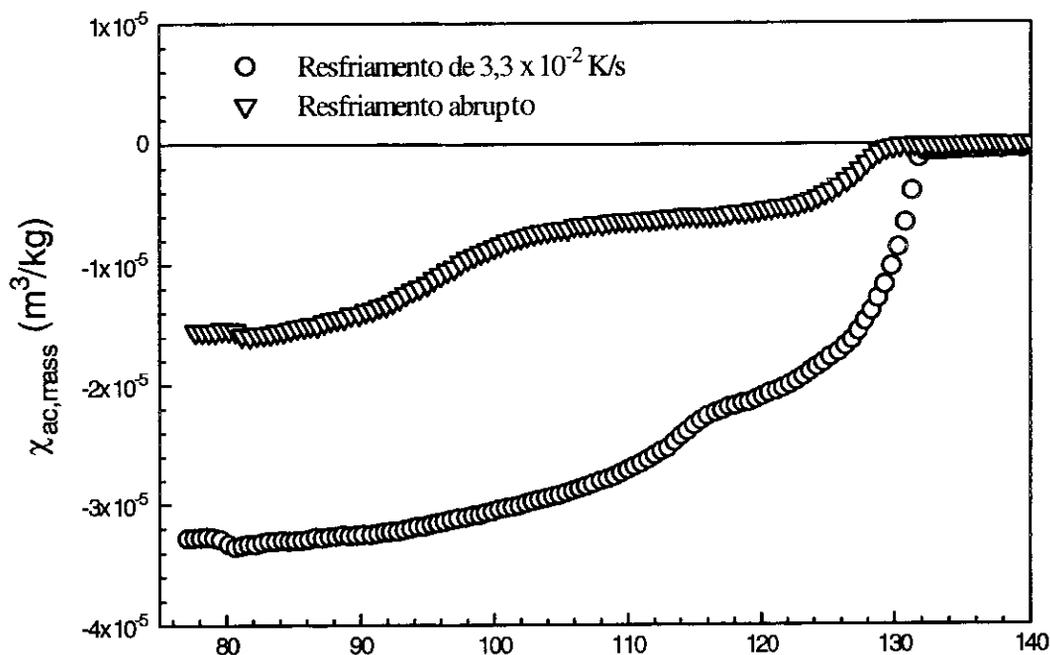


Figura 22 –  $\chi_{ac}$  de duas amostras em forma de pó de  $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  produzidas com diferentes rampas de resfriamento e sinterizadas na mesma temperatura 1123 K ( $850^\circ C$ ) durante o mesmo tempo  $3,6 \times 10^4$  s (10h).

O resultado encontrado revelou que a taxa de resfriamento de  $-3,3 \times 10^{-2}$  K/s, partindo da temperatura de síntese (em geral 1123 K) até 973 K, era adequada para se obter melhores amostras. Aumentando essa taxa de resfriamento para  $-8,3 \times 10^{-2}$  K/s de 973 K até a temperatura ambiente a qualidade da amostra se deteriorava (ver fig. 22).

O estudo da rampa de aquecimento revelou que a reação de formação da fase Hg,Re-1223 (18% Re) era prejudicada quando rampas de aquecimento lentas eram usadas. Esse fato era consequência da competição estabelecida entre o Hg,Re-1223 e o HgCaO<sub>2</sub>. O parâmetro ideal encontrado para a rampa de aquecimento foi  $8,3 \times 10^{-2}$  K/s até a temperatura de 973 K, com uma subsequente redução da taxa de aquecimento para  $3,3 \times 10^{-2}$  K/s até a temperatura de síntese (em geral 1123 K).

Sendo assim, pode-se entender que a escolha da taxa de aquecimento na região da temperatura ambiente até 973 K (700 °C) se deve a redução da reação de formação do composto HgCaO<sub>2</sub> [109]. No caso do resfriamento, a passagem em temperatura menores que 973 K deve ser o mais rápida possível, sem que se use técnicas de choque térmico (resfriamento abrupto realizado através de excelente contato térmico com reservatório de mais baixa temperatura).

## TRATAMENTO PADRÃO

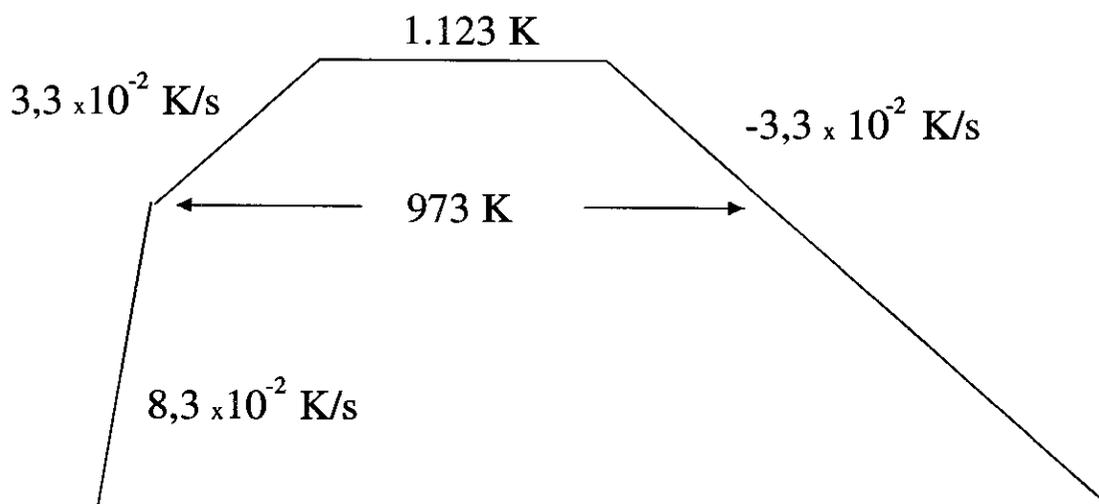


Figura 23 – Tratamento térmico usado na maioria das amostras produzidas.

### 3.3 Sobre as impurezas

Em geral, todas as amostras cerâmicas da série Hg<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub> produzidas neste trabalho se apresentam na forma policristalina e contém impurezas (não magnéticas ou supercondutoras) oriundas dos reagentes usados na reação sólida.

Para se obter uma interpretação correta e confiabilidade das afirmações colocadas neste trabalho, a identificação dessas fases impuras através da análise de Reitveld dos espectros de difração de raios-X passou a ser condição necessária, mas não suficiente. As principais fases detectadas em nas amostras policristalinas de Hg,Re-1223 foram:

1.  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$
2.  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$
3.  $\text{CaHgO}_2$
4.  $\text{BaCuO}_{2+x}$
5.  $\text{Ba}_4\text{CaCu}_2\text{O}_5(\text{CO}_3)_y$
6.  $\text{Ca}_{0,85}\text{CuO}_2$

Na figura 24 mostra-se um espectro de raios-X de pó da amostra  $\text{Hg}_{0,90}\text{Re}_{0,10}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  e preparada segundo os cuidados descritos no item 2.1.2.4.

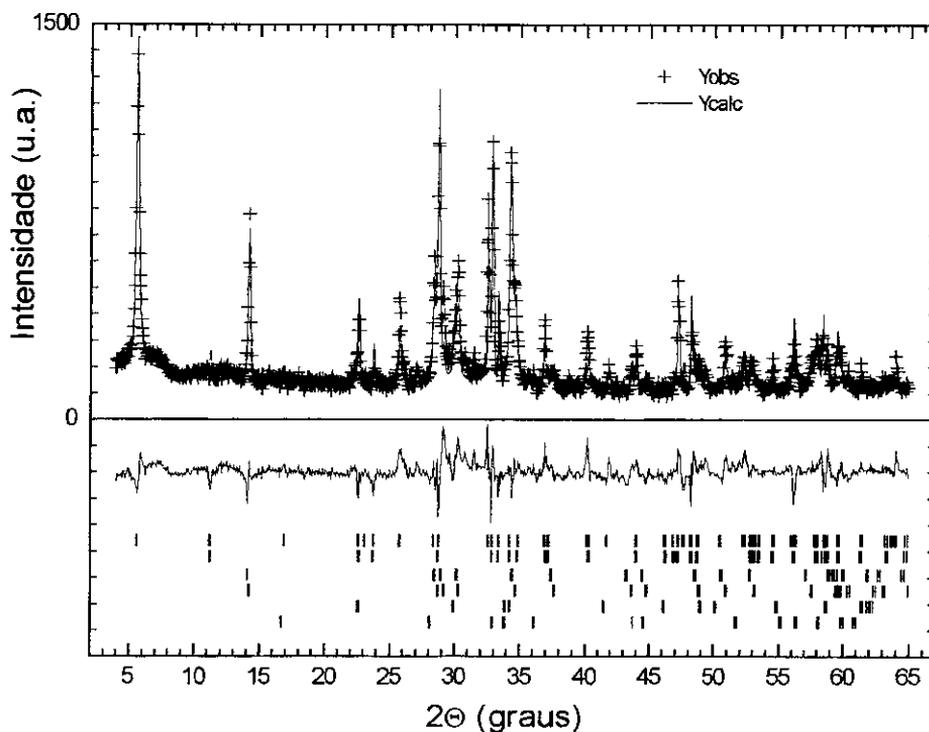


Figura 24 – Ajuste feito através do método de Rietveld considerando a presença de seis fases distintas para compor o espectro. As fases são representadas no sentido de crescente indo de cima para baixo da página (cada linha de duplos traços é uma fase).

Como pode ser visto na figura 24, as fases presentes estão relacionadas com as fases listadas de 1-6 no parágrafo anterior. Os traços representam essas fases listadas em ordem crescente de cima para baixo. O ajuste do espectro de raios-X pode ser feito tendo em conta a presença das seis fases que o compõe. Considerando a dificuldade de interpretação desse espectro para um leitor, o mesmo foi separado em dois gráficos para uma melhor interpretação.

Na figura 25 é apresentado a primeira parte do espectro.

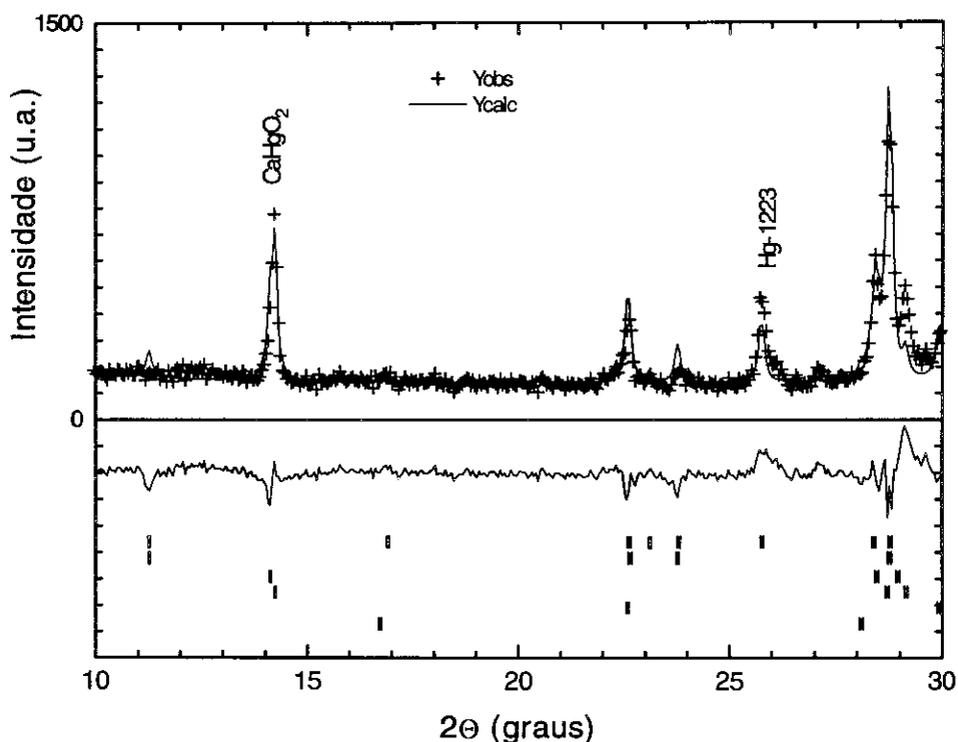


Figura 25 – Algumas das impurezas mais importantes presentes nas amostras de Hg,Re-1223 policristalinas. A linha abaixo do zero representa a diferença entre o espectro observado e o espectro calculado (os duplos traços são as fases).

Como pode ser observado na figura 25, existe nitidamente a presença da fase  $HgCaO_2$  na amostra. Essa fase impura é um dos maiores concorrentes para a não estabilização do composto Hg,Re-1223. Para diminuí-la, deve-se passar o mais rápido possível pela região de baixas temperaturas ( $T \leq 973$  K) indo diretamente a temperatura de síntese [106].

Na figura 26 abaixo, pode-se observar mais um intervalo onde as impurezas importantes aparecem de modo claro e inequívoco.

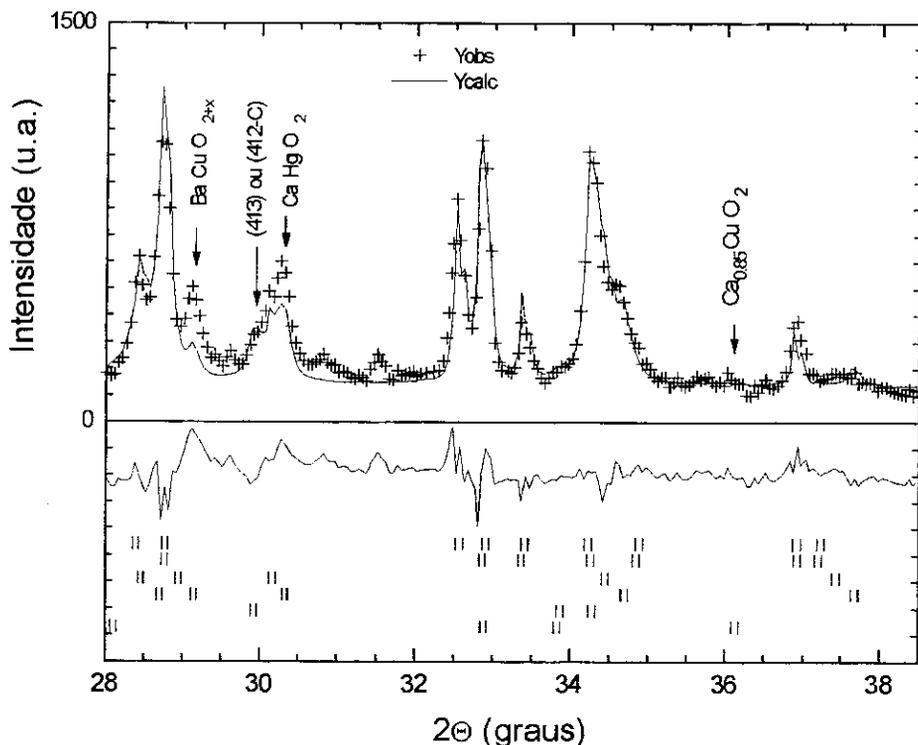


Figura 26 – As fases  $\text{CaHgO}_2$ ,  $\text{BaCuO}_{2+x}$ , 413 ou 412-C e  $\text{Ca}_{0,85}\text{CuO}_2$  acham-se devidamente identificadas no espectro. A ordem das fases (duplos traços) segue o sentido de cima para baixo da página respectivamente (as duas primeiras linhas são as fases Hg-1223 e Hg,Re-1223).

A análise de Rietveld revela a presença das fases descritas anteriormente, sendo que somente com o uso dessas fases obtêm-se um ajuste adequado do espectro observado. A quantificação dessas fases é de vital importância para a avaliação do real percentual de fase supercondutora presente na amostra sinterizada. Em geral as melhores amostras produzidas tem apresentado 97% da fase Hg,Re-1223.

### 3.4 Os parâmetros de síntese.

#### 3.4.1 O fator de preenchimento (ff).

Voltando ao item 1.3.2 (pag.12), vamos neste momento responder a segunda pergunta formulada:

2 *Qual a relação entre o volume ocupado pela amostra e o volume vazio oferecido pela ampola ? (Fator de preenchimento – ff)?*

Neste caso, vamos considerar que a síntese de amostras de  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  se realiza em ampolas de quartzo seladas (CEM ou TBA-CEM) e que a relação entre a massa de amostra utilizada e o volume que a envolve (incluindo a mesma) pode ser correlacionada. A essa relação entre a massa da amostra e o volume deu-se o nome de fator de preenchimento (“filling factor”) [106].

O fator de preenchimento (ff) só pode ser correlacionado corretamente a qualidade das amostras produzidas se as mesmas condições de síntese dessas amostras foram obedecidas (temperatura de síntese, tratamento prévio do precursor). Na figura 27 abaixo mostra-se o primeiro estudo efetuado com esse parâmetro.

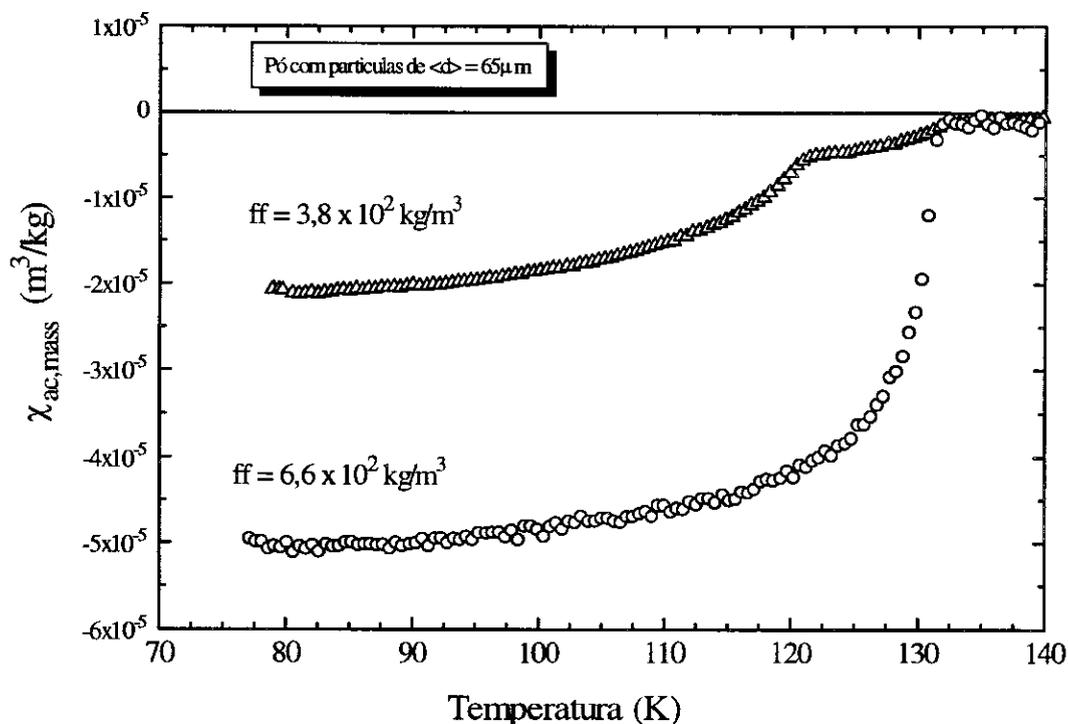


Figura 27 -  $\chi_{ac}$  de amostras de  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  produzidas com mesma rampa de aquecimento e resfriamento, mesmo tratamento de precursor, diferentes ff e sinterizadas durante  $3,6 \times 10^4$  s a 1123 K. O campo aplicado  $H_a = 6$  A/m,  $\nu = 423$  Hz.

As amostras em questão foram trituradas até atingir o tamanho indicado na figura 25, sendo após isso conformadas em porta amostras cilíndricos capazes de eliminar problemas relacionados com o fator de desmagnetização. Como pode ser visto, o fator de preenchimento maior proporciona uma amostra com maior fase supercondutora, uma vez que a suscetibilidade esta normalizada pela densidade aparente.

Para confirmar as observações tomadas através da suscetibilidade AC magnética, o mesmo pó analisado foi submetido a difração de raios-X, conforme revela a figura 28 abaixo.

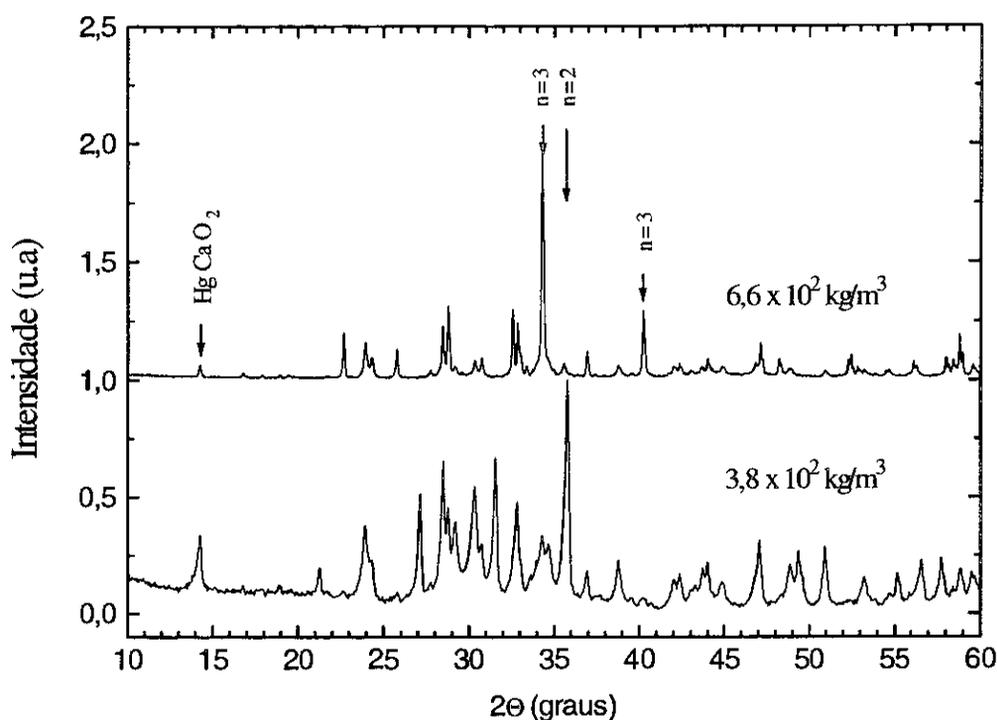


Figura 28 – Difração de raios-X de pó com partículas de  $65\mu\text{m}$  de diâmetro médio, realizado com  $K\alpha$  do Cu,  $\langle\lambda\rangle = 1,5424 \text{ \AA}$ .

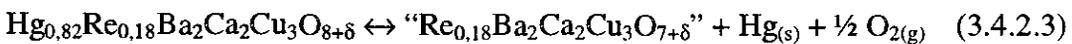
Como pode ser observado, o espectro com  $ff = 6,6 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$  ( $0,66 \text{ g/cm}^3$ ) apresenta a melhor formação da fase  $n = 3$ . Além disso, esse espectro apresenta uma menor fração da impureza  $\text{HgCaO}_2$ , o que representa a conservação da estequiometria original dos reagentes de partida da reação. Sendo assim, fica clara a influência marcante do fator de preenchimento ( $ff$ ) como parâmetro de síntese.

### 3.4.2 A pressão parcial de oxigênio.

A terceira pergunta do item 1.3.2 (pag.12) pode ser respondida neste ponto do trabalho, a saber:

3 *Qual a influência da pressão parcial de oxigênio oriundo da decomposição do precursor sobre a síntese ?*

Como foi indicado no item 2.3.2, o precursor desempenha um papel muito importante na determinação do teor de oxigênio da amostra de Hg,Re-1223. Para demonstrar essa importância do precursor, pode-se representar a reação de formação do composto  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  pelas equações abaixo:



Na equação (3.4.2.3) encontra-se o grande enigma a ser resolvido. Como já visto no item 2.3.2, o precursor “ $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ ” não existe, sendo essa forma de apresentação na equação apenas uma simplificação. A composição do precursor é diversa, porém vale a pena lembrar que quanto maior a quantidade de fase 413 presente no mesmo, maior a valência média do cobre. Sendo assim, haverá uma otimização do teor de oxigênio que será correlacionada a valência média do cobre em torno de  $v_{\text{Cu}} = +2,2(3)$ . Essa valência média corresponde a um máximo em  $T_C$  em quase todos os supercondutores a base de óxido de cobre.

Ainda verificando as equações acima, pode-se perceber que um excesso de oxigênio dentro da ampola selada de quartzo desloca o equilíbrio da equação (3.4.2.2) no sentido de formar mais  $\text{HgCaO}_{2(s)}$ , o que é prejudicial para a estabilidade da fase  $n = 3$ .

Portanto, se o oxigênio estiver presente em excesso dentro da ampola formaremos mais fases impuras, porém se o mesmo estiver faltando formaremos a fase  $n = 3$  com um  $T_C$  mais baixo.

Toda a cinética de formação da fase  $n = 3$  foi muito bem explorada nas teses de doutorado de Alfredo G. Cunha [42] e de Agusti Sin Xicola [41]. Em ambos os trabalhos, com o auxílio da técnica TBA-CEM, as entalpias de formação e dissociação dos reagentes e produto foram estudadas.

O mais significativo estudo realizado na direção de otimizar o teor de oxigênio das amostras da fase  $n = 3$  foi o controle do oxigênio contido no precursor. Para tanto, um misturador de gases, marca QuantaCrome foi usado na preparação final dos precursores. Com esse misturador pode-se controlar a proporção de oxigênio e argônio presente no último tratamento térmico realizado no precursor, conforme já descrito no item 2.3.4.

Várias amostras de  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  foram produzidas com diversos precursores tratados com diferentes conteúdos de oxigênio, sendo que a cada precursor foi associada a pressão parcial de oxigênio presente em seu tratamento. As amostras de  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  assim produzidas foram associadas de forma direta aos precursores que as geraram, gerando como produto final a figura 29.

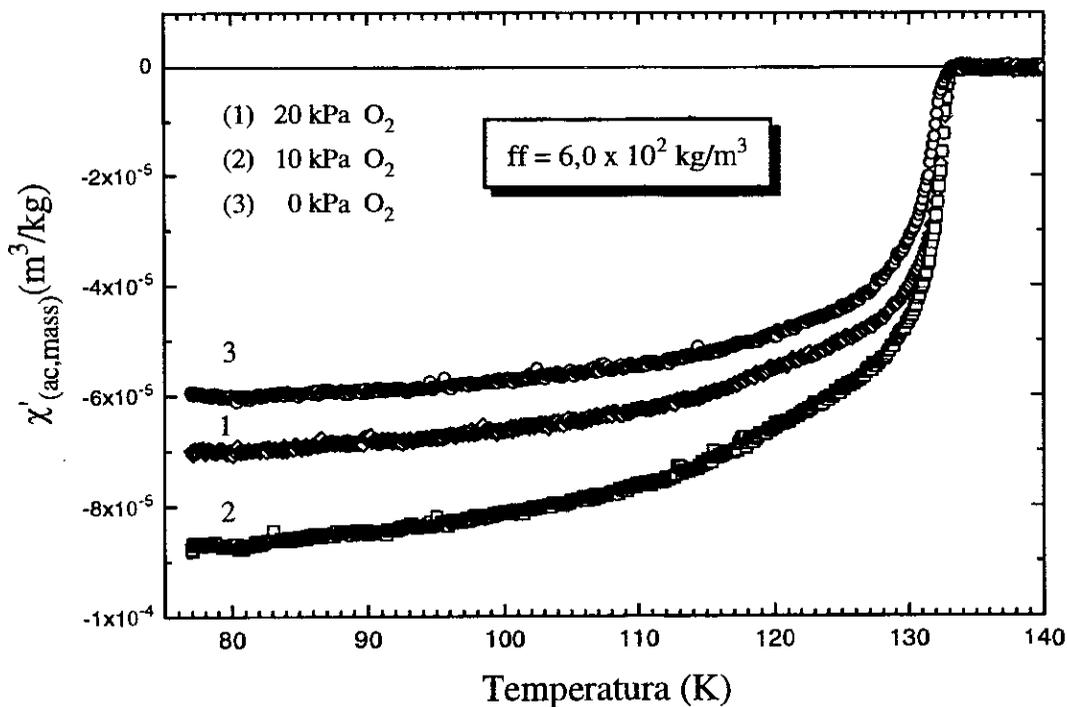


Figura 29 -  $\chi_{ac}$  das amostras produzidas a partir de precursores com diferentes tratamentos de oxigênio. O campo magnético aplicado foi  $H_a = 6 \text{ A/m}$ ,  $\nu = 423 \text{ Hz}$  e as amostras estavam na forma de pó com partículas de  $65 \mu\text{m}$  de diâmetro médio.

Neste caso vemos que foi usado um fator de preenchimento (ff) próximo ao anterior. Comparando a figura 29 com a figura 25 de suscetibilidade magnética do item anterior percebe-se o aumento da blindagem, quando o conteúdo de oxigênio das amostras é relacionado a 10 kPa de pressão parcial no tratamento do precursor.

Quando se trata os precursores com pressões parciais de oxigênio maiores que 20 kPa a estrutura  $n = 3$  começa a não ficar estável na síntese do composto, surgindo o aparecimento da fase  $n = 2$ . Dessa forma, para a estequiometria nominal do composto  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  a proporção ideal de oxigênio no tratamento de seu precursor passou a ser de 10 kPa. Na figura 30 abaixo foram superpostos espectros de raios-X de das mesmas amostras que tiveram a suscetibilidade magnética medida.

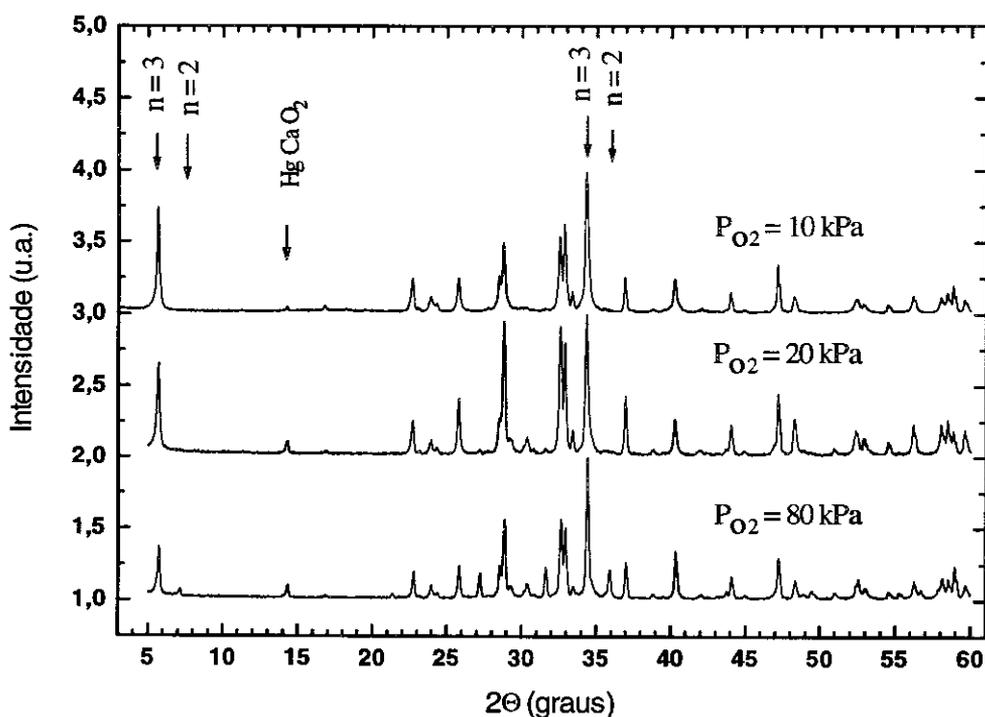


Figura 30 – Difratomogramas feitos com  $\text{CuK}\alpha$ , em amostras na forma de pó com diâmetros em torno de  $65\mu\text{m}$ . Os espectros foram normalizados.

Pode ser observado na figura acima que com o aumento do teor de oxigênio no precursor a impureza  $\text{HgCaO}_2$  aumenta sua presença durante a síntese da amostra. Como essa impureza concorre com a fase  $n = 3$  é claro que a quantidade de fase  $n = 2$  também cresce com o aumento da pressão parcial de oxigênio dentro da ampola de

quartzo. Esse aumento da fase  $n = 2$  pode ser percebido claramente no último espectro ( $P_{O_2} = 80$  kPa).

Neste ponto do trabalho, pode-se pela primeira vez correlacionar os gráficos oriundos do TBA e as possíveis reações que ocorram dentro da ampola de quartzo. Para generalizar essa idéia reproduziu-se na figura 31 abaixo um gráfico de pressão versus temperatura de duas amostras de  $Hg_{0,95}Re_{0,05}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ , ou seja, amostras dopadas com 5% de Re, doravante denominadas como Re5% [108].

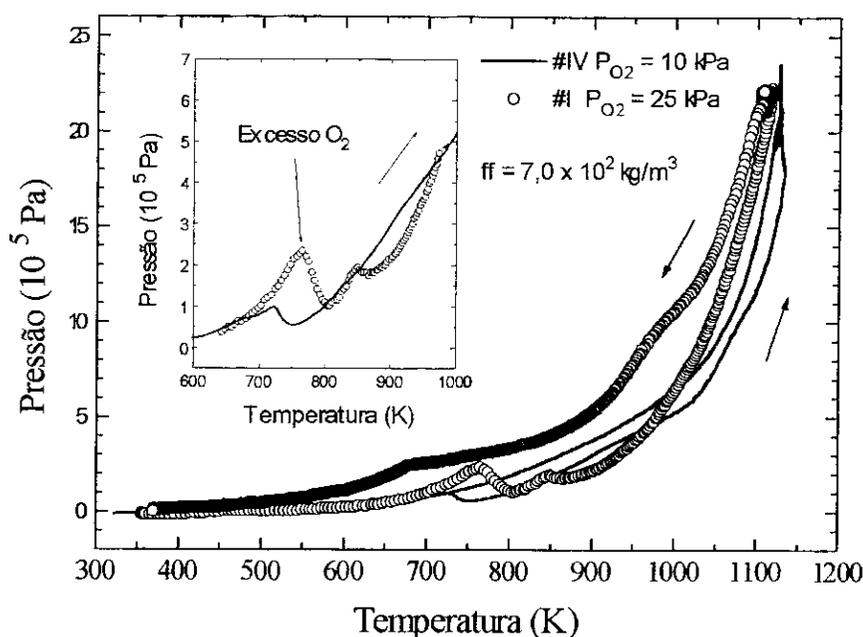


Figura 31 – Pressão interna da ampola de quartzo versus a temperatura. Pode-se verificar claramente uma queda abrupta da pressão em torno de 773 K na amostra cujo precursor recebeu mais oxigênio durante o tratamento prévio.

O gráfico de pressão versus temperatura apresenta durante a rampa de aquecimento utilizada na síntese da amostra uma variação não esperada da pressão interna da ampola. A pressão para a amostra com excesso de oxigênio apresenta um aumento mais acentuado da pressão com o aumento da temperatura. Ao atingir temperaturas próximas de 773 K esse aumento sofre uma redução drástica, levando a amostra com excesso oxigênio a comportar-se como a amostra com reduzido teor de oxigênio.

Esse comportamento de redução da pressão é correlacionado ao aumento da presença da impureza de  $\text{HgCaO}_2$  na amostra produzida [108]. Portanto, com o aumento do teor de oxigênio acima do ideal existe a formação de mais impureza  $\text{HgCaO}_2$  com o conseqüente aumento da fase  $n = 2$  e a diminuição de  $T_C$ .

A utilidade do gráfico de pressão versus temperatura passa a ser clara a partir deste ponto, ou seja, o aparecimento de variações abruptas da pressão na região de 773 K (500°C) esta claramente associada a formação de uma amostra impura com traços de  $\text{HgCaO}_2$ ,  $n = 2$ , e com o  $T_C$  reduzido.

Na figura 32 abaixo faz-se um resumo do comportamento de  $T_C$  na amostra de  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  produzida com diversos precursores [109].

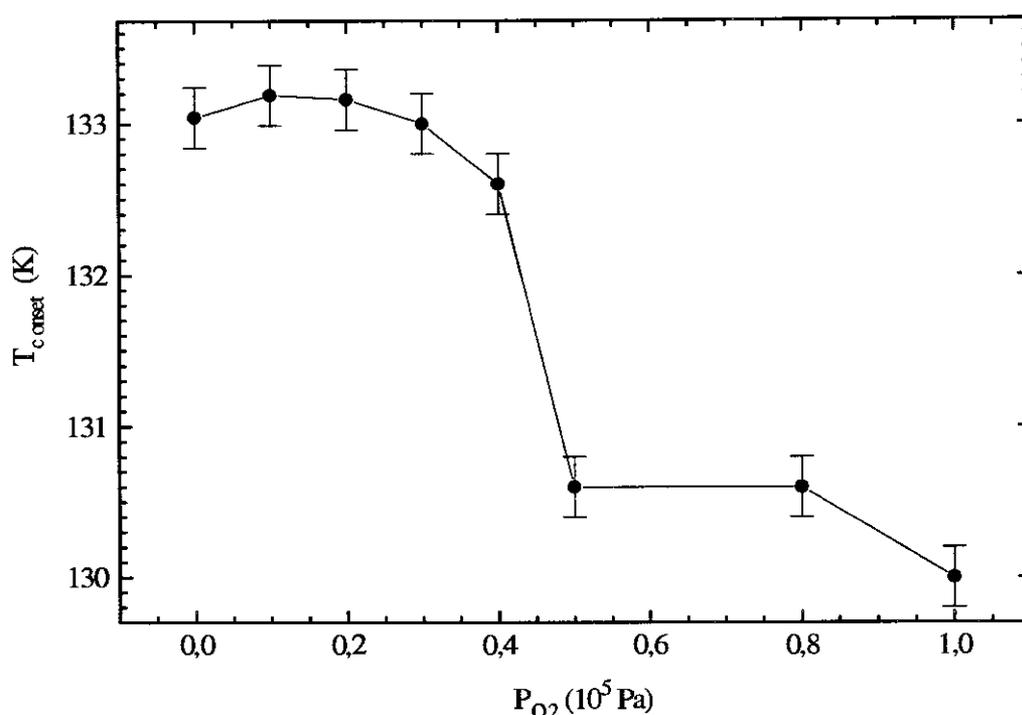


Figura 32 –  $T_{c \text{ onset}}$  em função da pressão parcial de oxigênio utilizada no tratamento do precursor utilizado pela amostra. Esse  $T_{c \text{ onset}}$  foi tomado com base nas medidas de suscetibilidade magnética AC.

Pode-se detectar claramente um máximo de  $T_{c \text{ onset}}$  próximo de 10 kPa, o que representa uma amostra otimamente dopada ( $v_{\text{Cu}} \approx +2.2(3)$ ) para a amostra de mercúrio dopada com 18% de Re na composição nominal,  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , doravante denominada Re18%.

### 3.4.3 O fator de preenchimento de mercúrio ( $ff_{Hg}$ ).

Neste ponto retomamos a quarta pergunta, ou seja:

- 4 *Qual a influência da pressão parcial de mercúrio sobre a síntese ? (Fator de preenchimento ligado ao mercúrio –  $ff_{Hg}$ ).*

Após o estudo realizado com o fator de preenchimento ( $ff$ ) e a concentração do oxigênio no tratamento prévio do precursor, várias amostras de supercondutores dopados com Re foram produzidas. No entanto, o cálculo estequiométrico realizado após a reação na ampola de quartzo sempre dava conta da perda de massa da amostra, sendo essa perda de massa claramente identificada com uma pequena quantidade de mercúrio líquido presente nas paredes da ampola.

Para resolver esse problema de falta de mercúrio optou-se pela adição direta da quantidade da diferença sob forma de mercúrio metálico líquido. Essa operação pode ser feita sem grande risco considerando o fato que a amostra era embrulhada com uma folha de ouro. Sendo conhecido que ouro e mercúrio formam uma liga em temperatura ambiente, ficou fácil adicionar o mercúrio. O resultado prático pode ser visto no gráfico de pressão versus temperatura originado pelo TBA, o qual é mostrado na figura 33.

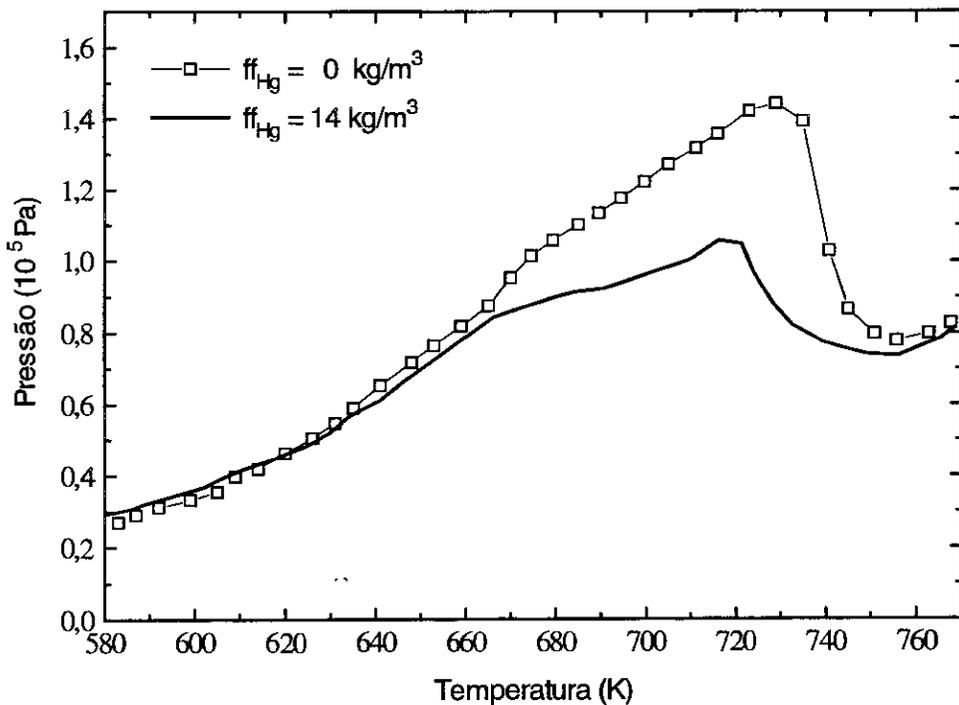


Figura 33 – Pressão dentro da ampola de quartzo versus a temperatura da ampola na hora da síntese. O fator de preenchimento de mercúrio  $ff_{Hg}$  representa a massa de mercúrio dividida pelo volume usado incluindo o volume da amostra.

O gráfico acima mostra pela primeira vez o fator de preenchimento de mercúrio, sendo este definido como a razão entre a massa de mercúrio líquido  $Hg_{(l)}$  adicionado e o volume ocupado pela amostra mais o espaço vazio dentro da ampola de quartzo [108]. Esse novo fator mostrou-se mais adequado para relacionar a qualidade da amostra supercondutora produzida.

Como mostra a figura, existe a clara diminuição do pico de pressão em torno de 773 K, o que nos leva a induzir que a qualidade da amostra melhorou com a introdução do mercúrio líquido. Essa afirmação foi devidamente comprovada com as medidas de suscetibilidade magnética AC, que são mostradas na figura 34 abaixo.

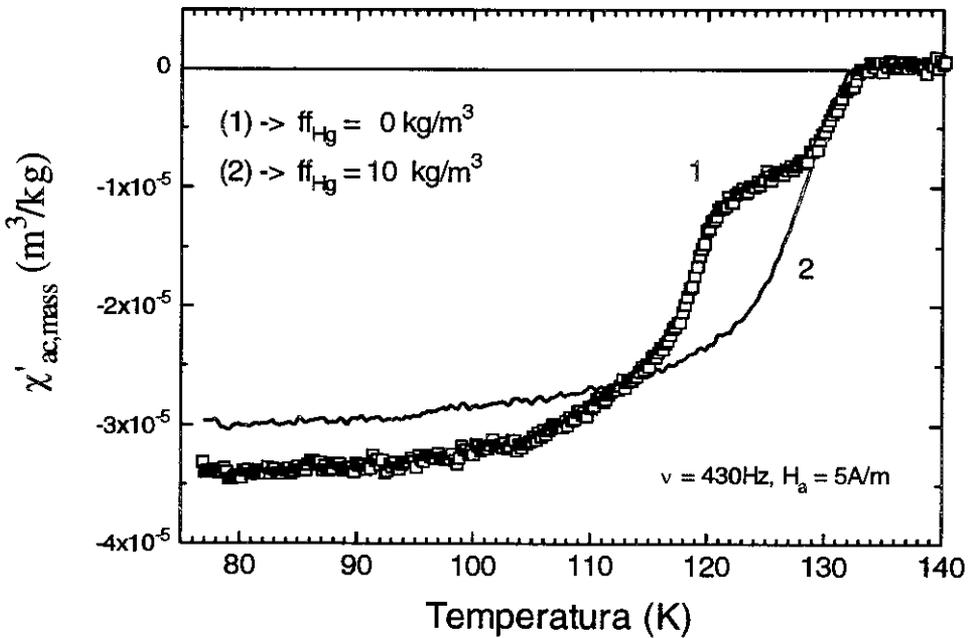


Figura 34 -  $\chi_{ac}$  de amostras de  $Hg_{0,95}Re_{0,05}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  produzidas com o mesmo  $ff = 6,6 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$  e com os precursores tratados com  $P_{O_2} = 10 \text{ kPa}$ . Amostras em forma de pó com  $65 \mu\text{m}$  de diâmetro médio de partícula.

Pode-se ver claramente que com o uso do  $ff_{Hg}$  pode-se obter uma amostra de Re5% com apenas a fase  $n = 3$ , porém nota-se também que essas amostras com baixo teor de Re apresentam uma pequena blindagem magnética. Isso será devidamente investigado no item que se segue.

Em alguns de nossos trabalhos [110] tem sido usado a relação entre a massa do mercúrio e a massa do ouro ( $m_{\text{Hg}}/m_{\text{Au}}$ ), porém essa relação não reflete um parâmetro totalmente independente uma vez que a amalgama formada entre ouro e cobre tem um ponto de fusão correlacionado com essa proporção. Sendo assim, dependendo da relação entre as massas, a liga HgAu pode fundir a mais baixa temperatura que a temperatura de tratamento da amostra [111], desprotegendo-a e colocando-a em contato com o quartzo. Isso ocorreu diversas vezes quando o teor de mercúrio foi aumentado, porém utilizando um tubo de cerâmica para proteger a amostra pode-se aumentar o  $ff_{\text{Hg}}$  sem que o composto entrasse em contato com as paredes do tubo de quartzo.

O controle da qualidade da amostra produzida pode ser definido através seguintes parâmetros independentes entre si:

- *Os parâmetros de rampa de aquecimento e resfriamento.*
- *O parâmetro  $ff$ .*
- *O controle do tratamento prévio de oxigênio realizado no precursor.*
- *O parâmetros  $ff_{\text{Hg}}$ .*
- *O tempo de tratamento.*

Uma otimização que produz um efeito muito interessante no conteúdo de oxigênio é a redução da massa de HgO adicionada. Neste caso, em vez de se adicionar a quantidade de massa correta para se manter a estequiometria do Hg adiciona-se um pouco menos massa de HgO sendo a estequiometria do Hg corrigida através do fator  $ff_{\text{Hg}}$ . O resultado prático dessa medida é o controle do teor de oxigênio da amostra .

## 4. Estudos sobre a influência da concentração de rênio (Re).

### 4.1 Introdução

Os primeiros trabalhos importantes sobre a substituição do renio (Re) no lugar do mercúrio (Hg) [112, 113] revelavam que as propriedades de blindagem magnética pareciam depender da quantidade de Re adicionada. Além disso, os trabalhos davam conta que a solubilidade do Re era limitada a 30%. Com o passar do tempo, essas e outras características tornaram-se mais claras, conforme será visto a seguir.

### 4.2 O espectro de difração de pó através de raios-X

Alguns trabalhos muito marcantes foram feitos correlacionando a simetria  $P4/mmm$  como adequada para descrever a estrutura cristalina dos compostos supercondutores tipo Hg,Re-1223 [39,114]. Esses estudos foram levados a cabo através de difração de neutrons e utilizando análise de Rietveld para refinar a estrutura.

A mais significativa constatação que se verificava nos resultados da literatura e que chamava a atenção era que no composto Hg,Re-1223 ( $n=3$ ) sofria uma redução do parâmetro  $c$  em comparação com o composto não dopado Hg-1223 ( $n=3$ ), quando pequenas quantidades de Re eram adicionadas [114]. Continuando a dopagem com Re mais nenhuma alteração significativa era registrada, permanecendo o composto Hg,Re-1223 com o eixo  $c$  reduzido em relação ao composto não dopado Hg-1223.

No caso de espectros de difração de raios-X a redução do eixo  $c$  não era tão visível dado ao fato das amostras produzidas até 1997 contarem com muitas fases impuras em sua composição ( $HgCaO_2$ ,  $BaCuO_2$ , 413, 412C,  $Ca_{0.85}CuO_2$ ). Somente com a produção de boas amostras e o estudo de como evitar a formação de impurezas foi possível obter boas análises de Reitveld utilizando espectros de raios-X.

Depois de tomados todos os cuidados para a produção de amostras de boa qualidade com conteúdo otimizado de oxigênio, pode-se obter uma correlação clara

entre os espectros de raios-X de várias concentrações diferentes de Re, conforme mostra a figura 35 abaixo.

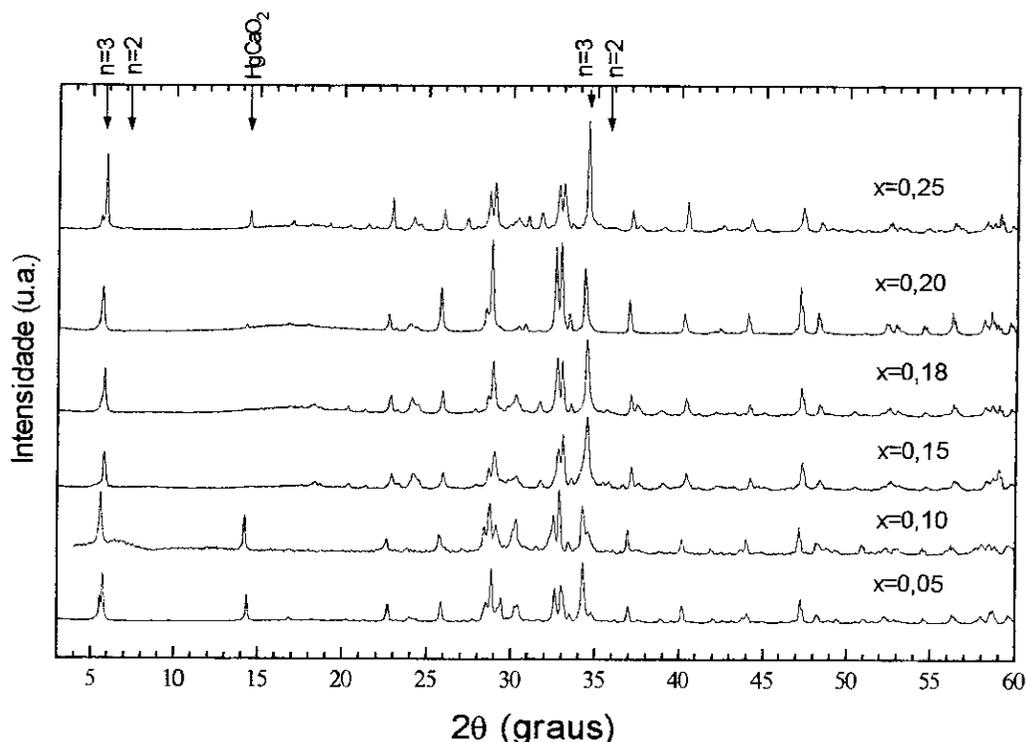


Figura 35 – Todos os espectros usaram  $\text{CuK}\alpha$  como radiação e foram realizados em amostras na forma de pó com partículas de  $65\mu\text{m}$  de diâmetro médio. As amostras tem estequiometria  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , sendo “x” o teor nominal de Re.

A figura 35 revela que as amostras com conteúdo nominal de Re em torno de  $0,10 < x < 0,20$  não apresentam a impureza  $\text{HgCaO}_2$ . Todos os espectros não apresentam nenhum traço da fase  $n = 2$ , o que pode ser confirmado na análise da suscetibilidade magnética AC que será discutido num dos próximos itens.

#### 4.3 A variação dos parâmetros de rede.

Neste ponto pode-se dizer que, com a análise de Rietveld dos melhores espectros de raios-X, conseguiu-se obter um retrato real da variação dos parâmetros de rede em função da concentração de Re usada no composto  $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x-1223$ , sendo que na tabela X a seguir encontram-se os valores obtidos.

**Tabela X** – Correlação entre os parâmetros de rede e a concentração de Re.

| $Re_{\text{nominal}}$ | $a, b$ (Å) | $c$ (Å)   | $R_{\text{wp}}$ | $R_{\text{exp}}$ | $S=R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ |
|-----------------------|------------|-----------|-----------------|------------------|----------------------------------|
| 0%                    | 3,854(2)   | 15,835(9) | #               | #                | #                                |
| 5%                    | 3,8536(6)  | 15,742(4) | 18,6%           | 9,42%            | 1,97                             |
| 10%                   | 3,8513(2)  | 15,692(2) | 20,3%           | 7,29%            | 2,79                             |
| 15%                   | 3,8563(5)  | 15,697(3) | 21,5%           | 6,05%            | 3,56                             |
| 18%                   | 3,8519(6)  | 15,686(3) | 19,1%           | 4,51%            | 4,23                             |
| 20%                   | 3,8534(5)  | 15,684(3) | 22,0%           | 5,40%            | 4,07                             |
| 25%                   | 3,8548(8)  | 15,710(4) | 23,0%           | 5,34%            | 4,30                             |

# Representa a média dos valores encontrados na literatura [27].

Como pode ser visto, saindo de  $x = 0,05$  nominal até chegar a  $x = 0,25$  o eixo  $c$  do composto reduz-se, porém os valores dos parâmetros de rede  $a$  e  $b$  não se modificam significativamente. Neste caso podemos dizer que na variação de Re ocorreu o que se denomina *pressão química* sobre o composto não dopado. Essa redução pode ser melhor avaliada quando se observa a variação de  $x = 0,05$  (Re5%) em relação a  $x = 0,00$  e  $x = 0,10$ , conforme esta detalhado na tabela XI abaixo.

**Tabela XI** - Comparação entre as amostras com  $x = 0\%$ ,  $5\%$  e  $10\%$  de Re.

| Re% | $a=b$ (Å) | $c$ (Å)   | $S=R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ | $\Delta V/V_0$ | $T_C$ (K) | Ref       |
|-----|-----------|-----------|----------------------------------|----------------|-----------|-----------|
| 0   | 3,8560(5) | 15,853(2) | -----                            | +0,45%         | 134(1)    | [114,115] |
| 5   | 3,8534(6) | 15,742(4) | 1,97                             | 0%             | 132,7(5)  | [116]     |
| 10  | 3,8513(7) | 15,692(1) | 2,79                             | -0,43%         | 133,0(5)  | [116]     |

Na figura 36, a seguir, a variação dos parâmetros de rede acha-se representada como uma função da concentração de Re.

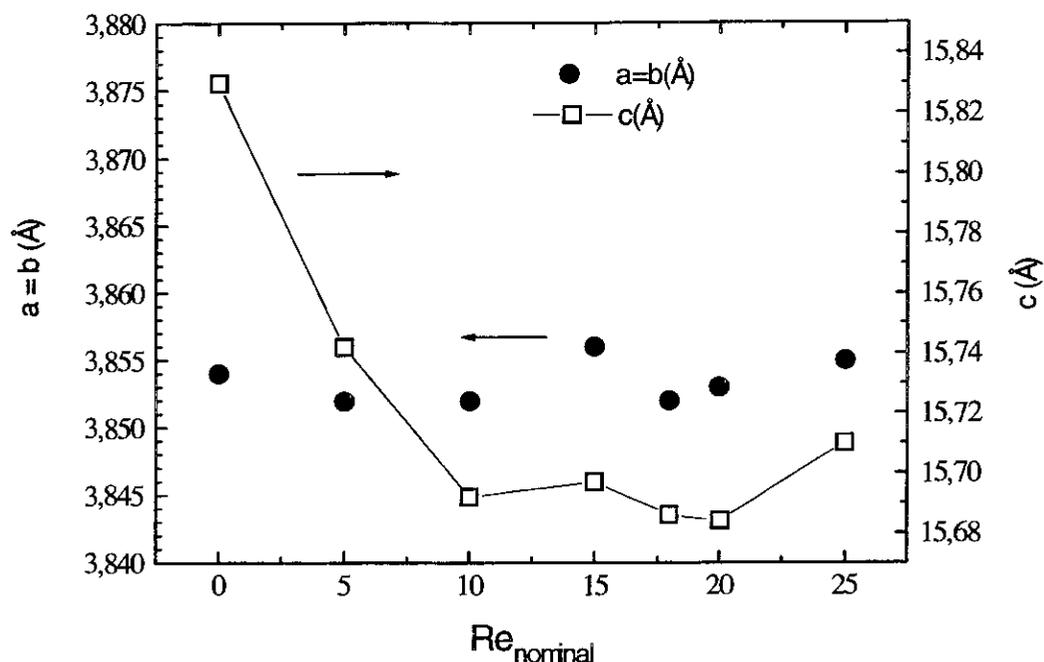


Figura 36 – Parâmetros de rede desenhados em função da concentração de Re, conforme os valores escritos na tabela X.

Ressalta-se novamente aqui a redução do parâmetro  $c$  da rede tetragonal enquanto os parâmetros  $a$  e  $b$  mantêm-se praticamente inalterados, confirmando que ocorreu uma *pressão química*, cuja reciprocidade pode ser estabelecida com uma pressão externa unidirecional (direção do eixo  $c$ ).

#### 4.4 A susceptibilidade AC das amostras.

As amostras analisadas através do difratograma de pó de raios-X foram submetidas a medidas de suscetibilidade magnética AC. A comparação das medidas levou em consideração que as partículas que compunham o pó apresentavam o diâmetro médio  $65\mu\text{m}$  e que o campo aplicado e a frequência eram os mesmos para todas as amostras. A figura 37 representa um resumo das medidas correlacionadas.

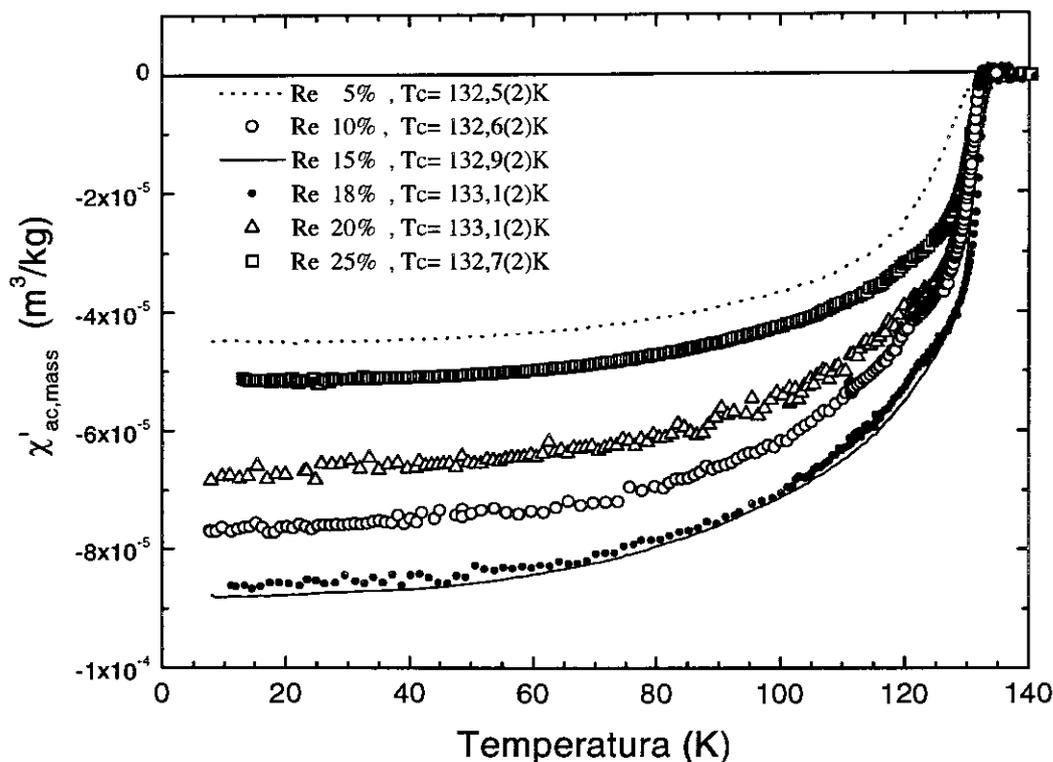


Figura 37 -  $\chi'_{ac}$  de partículas com diâmetro médio de  $65\mu\text{m}$  submetidas a um campo magnético  $H_a = 6 \text{ A/m}$ ,  $\nu = 423 \text{ Hz}$ .

Como podemos ver claramente, as amostras que apresentam melhor blindagem são as amostras cuja concentração de Re se encontra entre  $x = 0,10$  e  $x = 0,20$ . Como a blindagem magnética esta diretamente ligada a corrente crítica da amostra [99,116,117,118], nota-se que essas amostras apresentam maiores correntes críticas para uma mesma temperatura.

Nenhuma das amostras com Re apresentou sinais de uma segunda transição supercondutora em 127 K. Adicionando essa informação aos resultados já obtidos através da análise de Reitveld dos espectros de difração de raios-X, podemos afirmar que não existe a presença da fase  $n = 2$  nas amostras produzidas. Essa constatação é muito importante para as interpretações do efeito da pressão externa hidrostática.

Tomando o início da transição supercondutora onde o campo magnético AC aplicado é da ordem de alguns Ampère-metro ( $H_a \approx 5 \text{ A/m}$ ), pode-se ver claramente que a temperatura crítica ( $T_{c_{onset}}$ ) não sofre mudança significativa, quando a concentração de Re da amostra é modificada. Na figura 38 tomou-se essa temperatura no início da transição ( $T_{c_{onset}}$ ) para representar a dependência da temperatura crítica das amostras em função da concentração de Re.

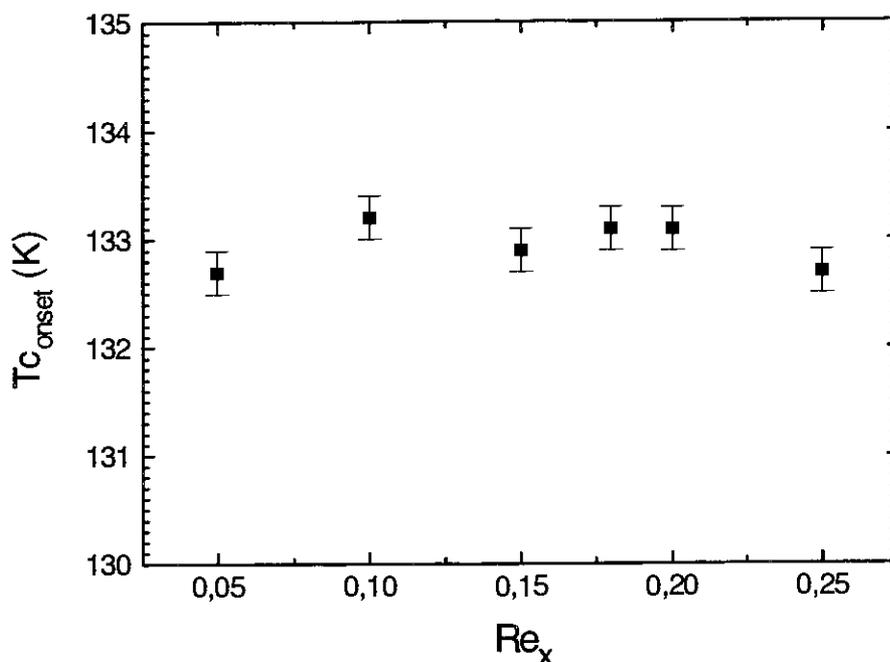


Figura 38 – Temperatura crítica em função da temperatura tomada a partir do início da transição supercondutora medida através da curva de suscetibilidade magnética AC.

Analisando as duas figuras anteriores, pode-se perceber que existem indícios claros da blindagem magnética ser dependente da qualidade da contato entre as regiões de baixa discordância de falhas (cristais) dentro de uma partícula (grão). No entanto, a temperatura crítica não parece depender dessa qualidade de contato elétrico, sendo portanto uma propriedade volumétrica mais ligada a qualidade de formação da fase supercondutora do que dependente dos contatos elétricos entre os cristais de uma mesma partícula (grão) [116].

#### 4.5 A resistência AC das amostras.

As medidas de resistência AC de todas as diferentes concentrações de  $Re$  usadas representam um reflexo da qualidade de amostra produzida no que se refere a conectividade das partículas (também denominados de modo genérico grãos). Amostras com transição larga representam amostras que apresentam junções intergrãos fracas,

enquanto que transições com largura estreita representam amostras com uma boa conectividade entre os grãos (região intergrãos sem muitos defeitos). Na figura 39 abaixo está representado um gráfico que mostra o comportamento das amostras produzidas com diferentes concentrações de Re.

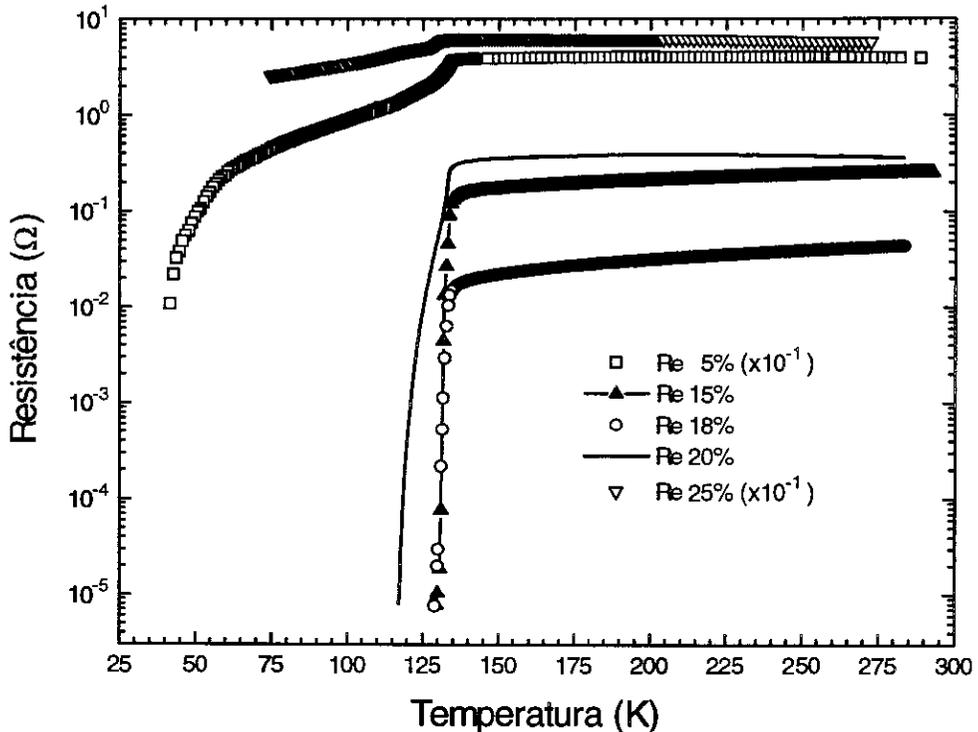


Figura 39 – Resistência AC versus temperatura de amostras cerâmicas policristalinas. A corrente utilizada foi de  $I = 100\mu\text{A}$  e a frequência  $\nu = 16\text{ Hz}$ .

As amostras foram cortadas em bastões regulares e iguais de  $2 \times 2 \times 12\text{ mm}^3$  com contatos elétricos feitos com fios de ouro e usando tinta prata (marca DuPont) para fixá-los na amostra. A distância entre contatos foi fixada (2 mm) para que as medidas pudessem ser comparadas quantitativamente. O cálculo da resistividade das amostras não foi feito tendo em vista os diversos modelos [27] que predizem ser este trabalho inócua para o caso de uma cerâmica policristalina, ou seja, neste caso a corrente pode percorrer os mais diversos caminhos

Novamente se reproduz aqui a tendência já detectada em outras caracterizações que revelam serem as amostras com Re15%, Re18% e Re20% as amostras que apresentam melhores propriedades de transporte. Entretanto, deve ser observado que a

temperatura de transição não se altera significativamente para nenhuma das amostras em questão.

Apesar do comportamento diferenciado das amostras frente a variação da resistência em função da temperatura, uma avaliação da dependência da temperatura crítica em função da concentração de Re da amostra revela que  $T_C$  não varia apreciavelmente, conforme mostra a figura 40 abaixo.

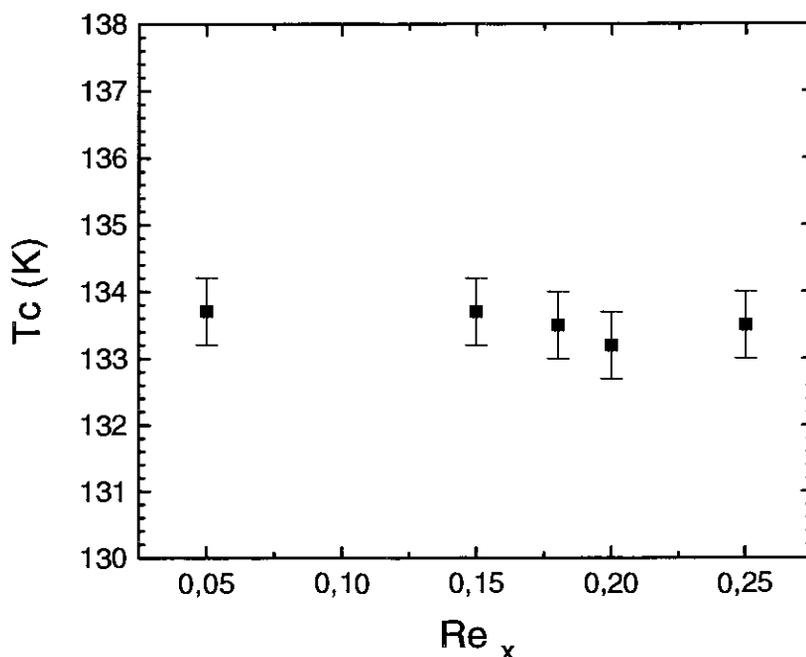


Figura 40 – Temperatura crítica tomada no ponto de máximo de  $\partial R/\partial T$ .

#### 4.6 A relação entre concentração nominal e real.

Na figura 41 abaixo encontra-se uma medida típica de SEM (“Scattering Electron Microscopy”) feita em uma amostra de Re18% produzida com  $ff = 1,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ,  $ff_{\text{Hg}} = 1,4 \times 10^1 \text{ kg/m}^3$  e com o tratamento do precursor em  $P_{\text{O}_2} = 10 \text{ kPa}$ .

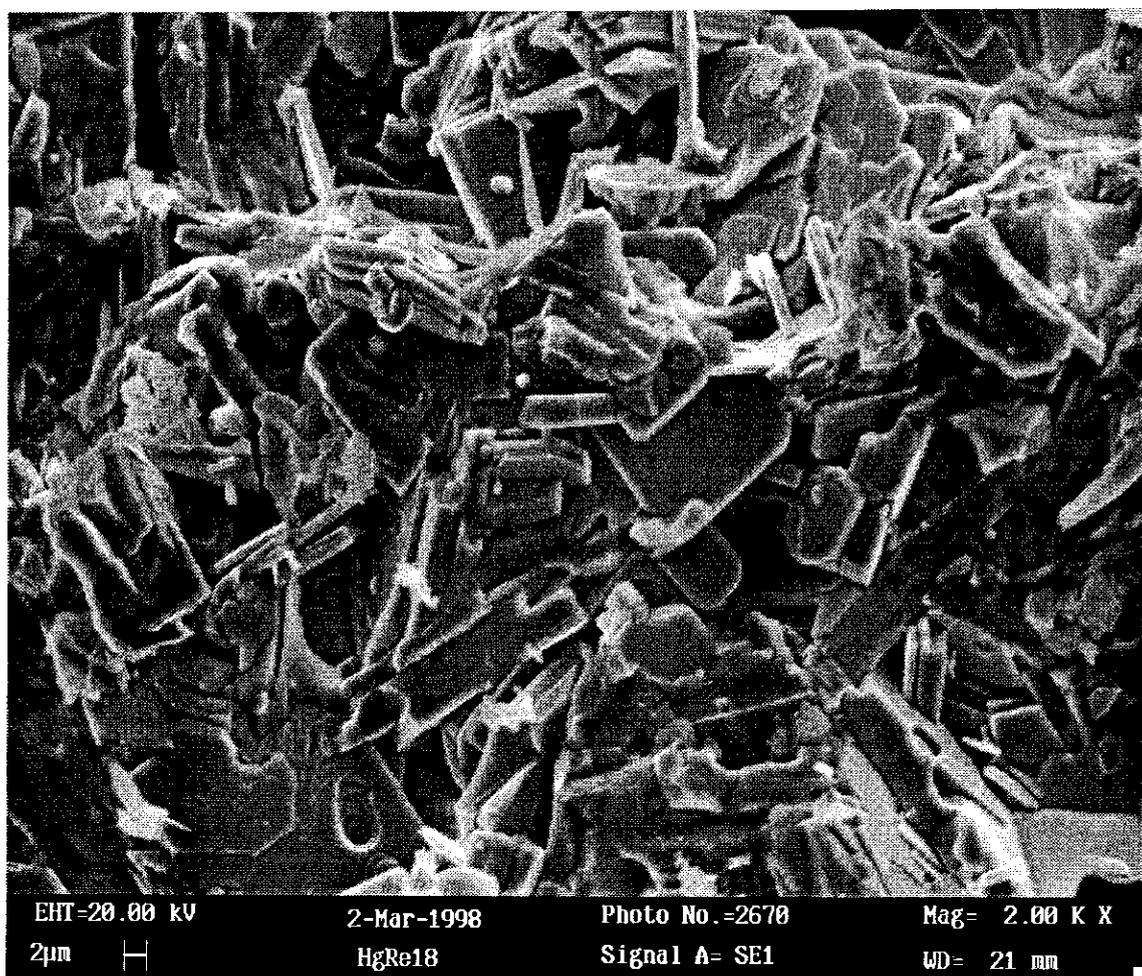


Figura 41 - SEM da amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  mostrando os microcristais formados dentro da amostra sob forma de cerâmica policristalina.

Concentrando o feixe de elétrons sobre um desses microcristais pode-se varrer o feixe oriundo da superfície em energia, correlacionando a intensidade desse feixe com os elementos presentes na amostra. A esse tipo de medida dá-se o nome de EDAX (“Electron Dispersion X-ray Analysis”). Com essa análise podemos determinar qual a estequiometria média da maioria dos microcristais presentes na amostra, realizando uma espectroscopia dos raios-X oriundos da superfície da amostra.

Com base no estudo de EDAX foi possível construir a curva apresentada na figura 42, a seguir, e na qual pode-se relacionar a composição nominal inicial com a obtida nos micro-cristais obtidos durante o crescimento.

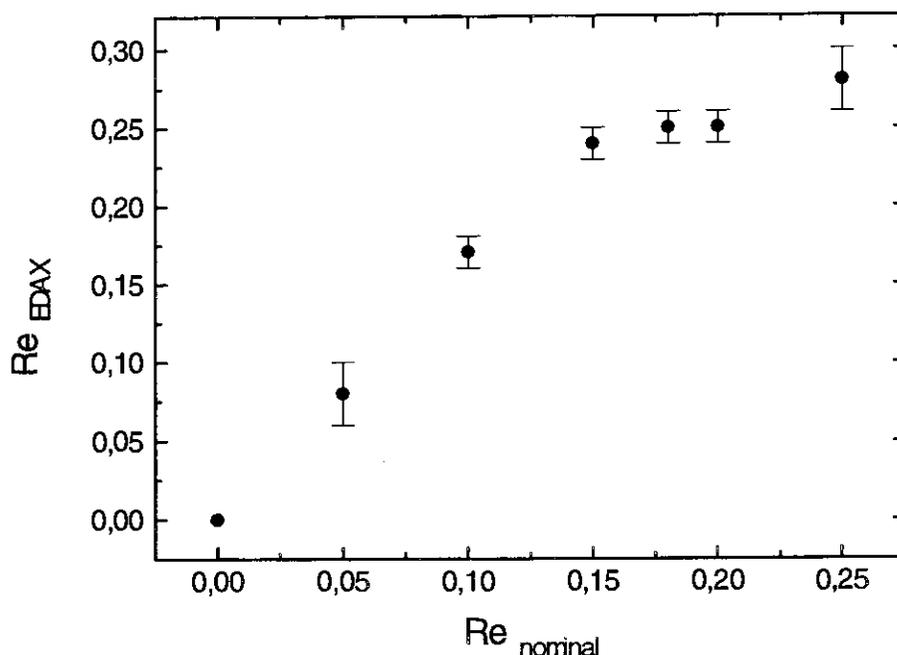


Figura 42 – Relação entre a estequiometria real (detectada via EDAX) e a estequiometria nominal utilizada na confecção das amostras.

A grande surpresa aqui foi o fato da concentração de Re estar aumentando nos cristais. Esse problema foi justificado plenamente quando a análise de Reitveld, feita sobre os espectros de difração de raios-X, foi correlacionada com as medidas de EDAX. Percebe-se nitidamente que as fases impuras presentes no espectro de difração de pó de raios-X não contém nenhum composto com Re. Portanto, a medida que as fases impuras se precipitam a concentração de Re aumenta na fase  $n=3$  presente na amostra, aumentando a estequiometria do Re. Como as fases impuras diminuem próximo de concentrações entre  $x = 0,15$  até  $x = 0,20$  a concentração de Re nessas amostras se aproxima da concentração de Re25%. Essa constatação foi corroborada por um estudo desenvolvido por M. Reder et al [115] no qual as amostras produzidas apresentavam o mesmo desvio entre a estequiometria nominal e a estequiometria observada. Nossos estudos de raios-X e análise de Reitveld [116] também confirmaram as observações de M. Reder et al., sendo isso um fato muito interessante uma vez que a solubilidade do Re na fase  $n = 3$  é de no máximo 25% [119,120].

## 5. Estudos sobre os efeitos da pressão hidrostática.

Para estudar os efeitos de uma pressão externa hidrostática nos compostos cerâmicos supercondutores é necessário conhecer a compressibilidade desses compostos frente as mesmas pressões. Além disso, sabendo que a mudança de temperatura modifica a distância entre átomos faz-se necessário determinar essa dependência.

### 5.1 A compressibilidade do composto não dopado (Hg-1223).

Um dos estudos mais completos que se conhece sobre a compressibilidade da família  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$  ( $n = 1, 2$  e  $3$ ) foi feito por B. A. Hunter et al. [119], sendo que nesse estudo mostra-se que a compressibilidade do eixo  $a = b$  da célula unitária dessa família segue uma dependência dada por:

$$\kappa_a \approx C/\rho_{\text{CuO}_2} \quad (5.1.1)$$

onde  $\rho_{\text{CuO}_2}$  é a densidade linear de planos de  $\text{CuO}_2$  encontrados ao longo do eixo  $c$  ( $= n/c$ ) e  $C$  é uma constante de compressibilidade intrínseca da ligação planar Cu-O. Na figura 43 reproduz-se a conclusão desse trabalho de B. A. Hunter et al.

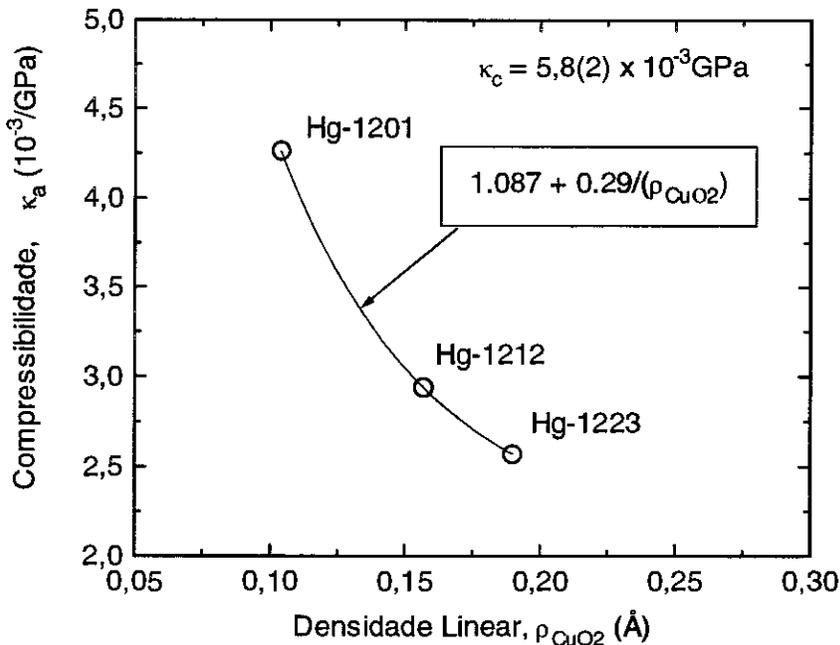


Figura 43 – Compressibilidade do eixo  $a$  em função da densidade linear  $\rho_{\text{CuO}_2}$  ( $n/c$ ).

A linha sólida representa o ajuste da função destacada na figura.

Nesse estudo de B. A. Hunter et al demonstraram claramente que a compressibilidade do eixo  $a$  é diferente para cada uma das famílias  $n=1,2$  e  $3$ , porém a compressibilidade do eixo  $c$  não sofre modificações detectáveis podendo ser aproximada como constante (vide o valor de  $\kappa_c$  escrito dentro da figura 43).

Estudando a figura 43 , podemos ver que o aumento da densidade linear irá produzir uma diminuição da compressibilidade no eixo  $a$ , sendo que isso por sua vez tornará o mesmo eixo menos suscetível a redução quando aumentar a pressão.

Com base nesse comportamento pode-se extrapolar sem grande erro qual deverá ser o valor da compressibilidade dos compostos Hg,Re-1223, sendo que para tanto basta determinar com precisão qual o valor de  $\rho_{CuO_2}$  ( $n/c$ ) da série Hg,Re-1223.

## 5.2 A variação dos parâmetros de rede com a temperatura (Hg-1223).

Poucos são os trabalhos da literatura que dão conta das propriedades elásticas da família de supercondutores a base de mercúrio Hg-12(n-1)n. Em particular, Q. M. Zhang et al. [120] apresenta um desses estudos realizado no composto Hg-1223, sendo que os gráficos desse trabalho acham-se reproduzidos abaixo nas figuras 44 e 45.

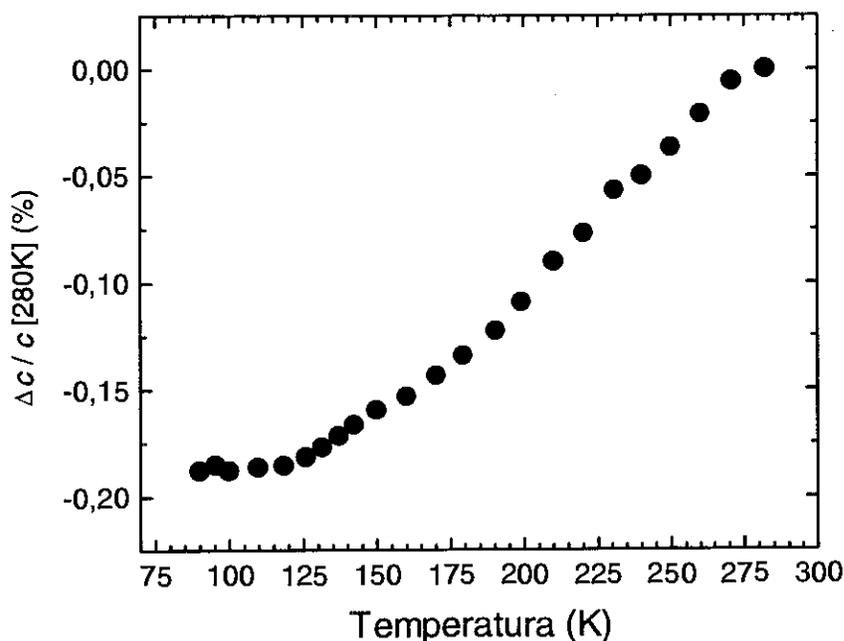


Figura 44 – Variação percentual do parâmetro  $c$  do composto Hg-1223.

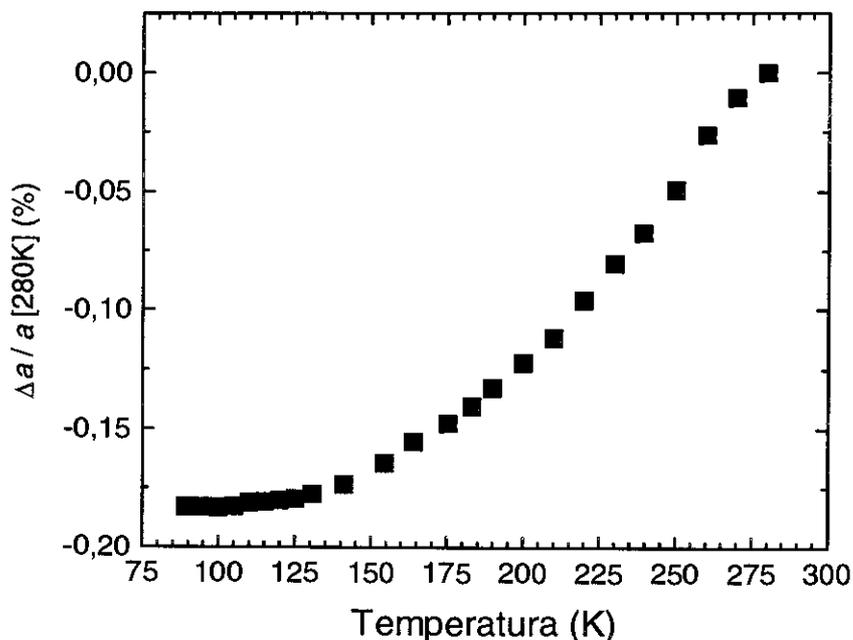


Figura 45 – Variação percentual do parâmetro  $a$  do composto Hg-1223.

Como pode ser observado existe uma compressão da célula mínima, quando resfriamos o composto Hg-1223, sendo que os parâmetros  $a$  e  $c$  neste caso sofrem variações percentuais muito parecidas. Na região próxima a transição supercondutora essa variação diminui atingindo um valor constante em torno de -0,18% em relação ao valor do parâmetro ( $a$  ou  $c$ ) medido em temperatura ambiente.

### 5.3 As medidas de $R(T)$ sob pressão externa hidrostática.

Como já exposto no item 1.5, as medidas de resistência em função da temperatura sob pressão externa tem sido muito usadas para verificar o comportamento da temperatura crítica em compostos supercondutores. Nessas medidas de  $R(T)$  x Pressão em geral revelam a presença de dois picos para  $\partial R/\partial T$ , sendo um atribuído a supercondutividade dentro do grão (*intragrão*) e outro atribuído a percolação da corrente entre grãos (*intergrão*) ou também denominada a percolação via correntes

de Josephson. Conforme foi demonstrado por H. A. Borges & M. A. Continentino [121], esses dois picos de apresentam comportamentos distintos com a pressão aplicada, tornando fácil identificar a dependência da parte *intragrão* (“bulk” ou intrínseco) com a pressão. Um exemplo desses picos pode ser visto na figura 46 abaixo.

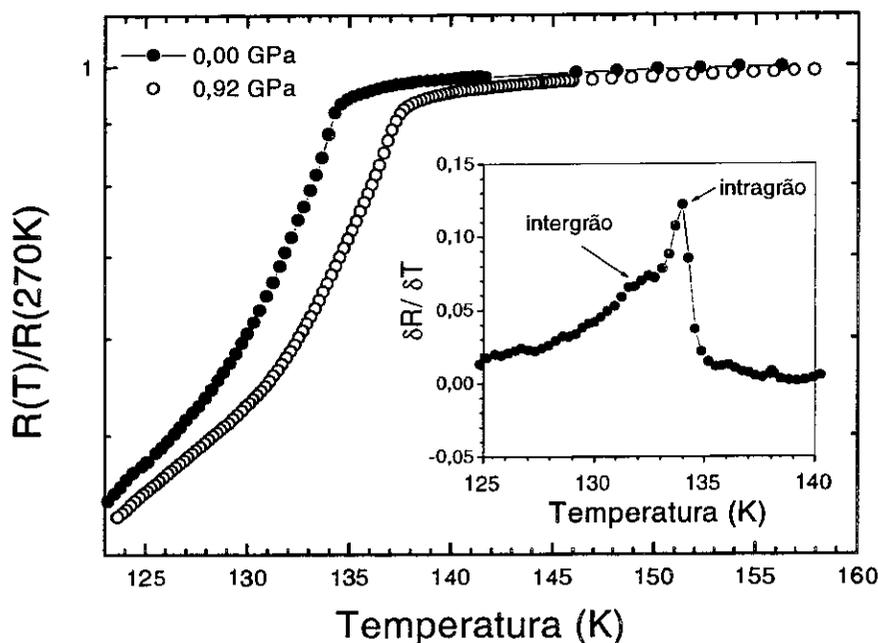


Figura 46 –  $R(T)/R(270K)$  x Temperatura medido para uma amostra de Re5%. No detalhe verifica-se o aparecimento dos dois picos citados no texto.

Portanto, acompanhando a evolução do pico *intragrão* pode-se obter resultados confiáveis (sem perda de generalidade) sobre a dependência da temperatura crítica com a pressão, mesmo em amostras cerâmicas policristalinas. Entretanto, mesmo sabendo separar a influência da parte *intragrão* da *intergrão* ainda resta uma questão delicada para ser verificada, a saber:

*Qual o critério mais adequado para determinar a variação de  $T_C$  com a pressão ?*

Para acompanhar a evolução da resistência com a pressão adotou-se o critério proposto por D. Tristan et al. [122], no qual a temperatura  $T_{cd}$  passa a representar a evolução da componente *intragrão* da transição da resistência. Essa temperatura é

definida como a interseção entre a tangente tomada no ponto onde  $\partial^2 R/\partial T^2$  é máximo e a extrapolação do comportamento do estado normal acima da transição. Na figura 47 abaixo essa idéia é representada.

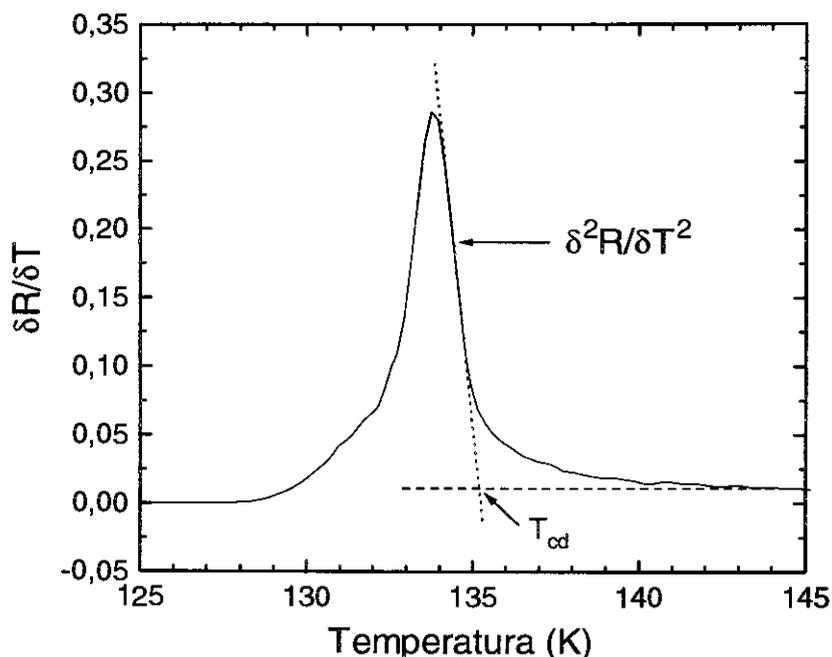


Figura 47 – Gráfico de  $\partial R/\partial T$  para a pressão de  $P = 0,22$  GPa aplicada na amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . Critério adotado para determinar  $T_{cd}$ .

Nesse mesmo trabalho [122] foi destacado que para o caso de monocristais o tipo de meio líquido transmissor da pressão externa para a amostra pode apresentar comportamentos não hidrostáticos, gerando tensões em determinadas regiões do cristal [123]. Isso em geral prejudica a hipótese de se ter uma condição hidrostática sobre a amostra. O trabalho realizado por van Eenige [124] esclarece de forma inequívoca que o uso de um meio líquido transmissor de pressão externa não produz influência detectável (tensões ou falta de uma condição hidrostática) se a amostra é uma cerâmica policristalina, preservando válida a hipótese de ser ter uma condição hidrostática.

De posse desse critério algumas amostras dopadas com Re foram submetidas a pressão e a evolução de  $T_{cd}$  foi criteriosamente acompanhada. Uma curva típica desse tipo de evolução encontra-se representada na figura 48 a seguir.

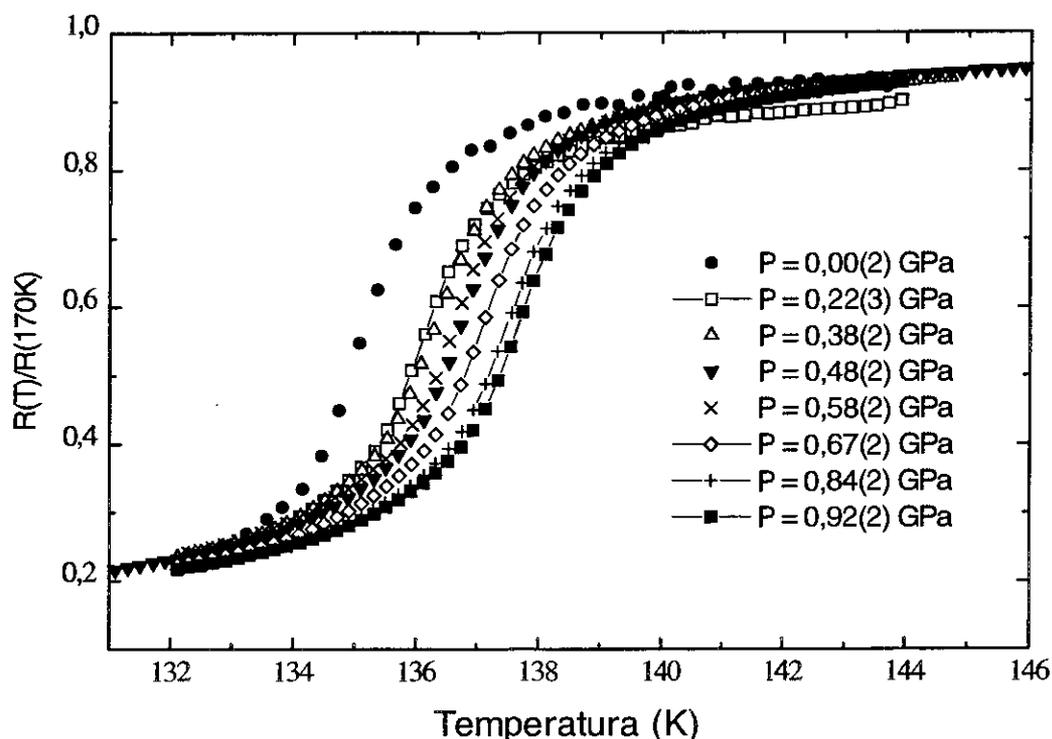


Figura 48 – Gráficos de  $R(T) \times T$  tomado na amostra  $\text{Hg}_{0,85}\text{Re}_{0,15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . A corrente usada foi de  $I = 100 \mu\text{A}$  com  $v = 16 \text{ Hz}$

Na figura 48 percebe-se que a transição se desloca sem que a largura da mesma aumente proporcionalmente, corroborando a hipótese de que a transição se desloca como um todo. Uma análise cuidadosa da derivada, levando em conta a proposta Borges & Continentino [121], revela que o deslocamento do pico *intergrão* com a pressão é menos intenso que o deslocamento do pico *intragrão*. Essa diferença de comportamento gera em altas pressões (20 GPa) a um alargamento mais expressivo da transição.

Alguns estudos mais elaborados sobre a dependência do comportamento *intergrão* com a pressão, corrente e campo magnético aplicados estão em curso no momento (em fase de elaboração), sendo que as conclusões parciais indicam ser o comportamento *intergrão* dependente também de uma propriedade intrínseca do composto, quando submetido a pressão [125]. Esta última frase será muito bem discutida no item 6.3 desta tese.

O gráfico da figura 49, exposto a seguir, representa a evolução de  $T_{cd}$  da amostra  $\text{Hg}_{0,85}\text{Re}_{0,15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , ou seja, Re15% com a pressão externa.

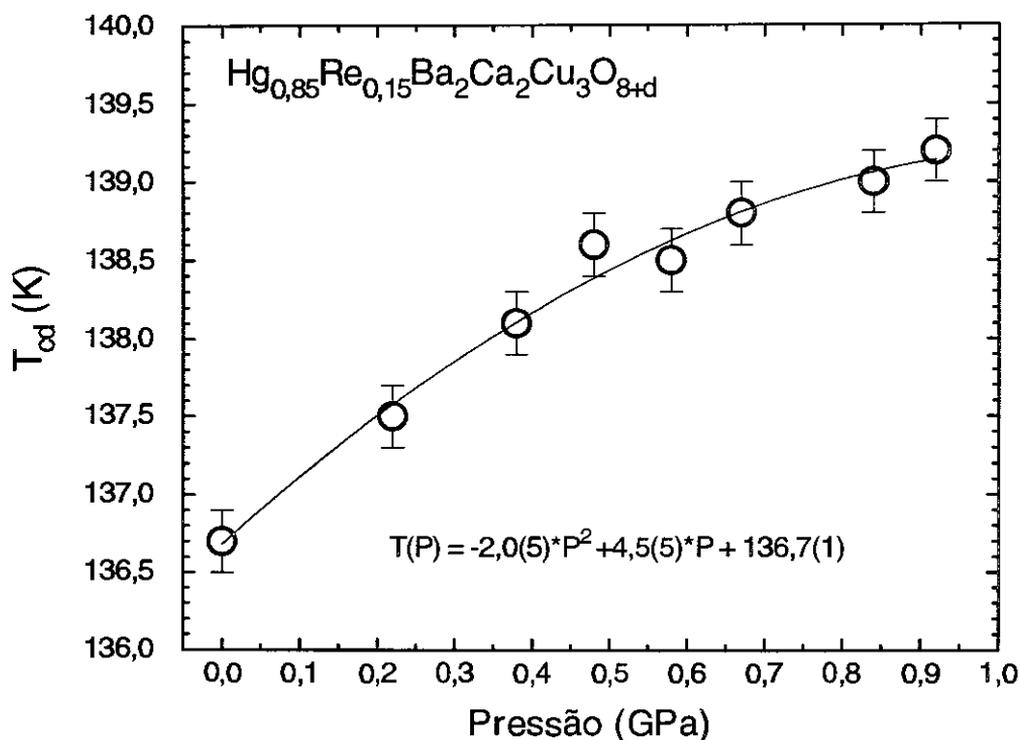


Figura 49 – Comportamento de  $T_{cd}$  com a pressão externa hidrostática. A corrente utilizada foi de  $I = 100\mu\text{A}$  e a frequência foi de  $\nu = 16 \text{ Hz}$ .

Como será devidamente comentado no item 6, o comportamento parabólico se justifica se consideramos os modelos fenomenológicos propostos até o momento. Esses modelos dão conta do aparecimento de uma parábola que descreve a *indução de carga transferida aos planos de Cu-O devido a pressão externa*. A um desses modelos tem-se dado o nome de PICT (“Pressure Induce Charge Transfer”), sendo que esse modelo foi modificado por Neumeier & Zimmermann [90] e acha-se devidamente discutido no item 1.6.3 (vide pág. 32).

Um ponto muito importante a ser ressaltado aqui é o critério de determinação da temperatura crítica em função da pressão, ou seja,  $T_{cd}$ . Como foi devidamente demonstrado no trabalho de Tristan et al. [124] este tem se tornado o melhor critério para se determinar o comportamento da transição supercondutora quando tratamos com medidas de resistência. Qualquer outro critério tem se mostrado não reprodutível, apresentando com isso uma fonte de interpretações equivocadas sobre o deslocamento da transição do estado supercondutor com a pressão externa hidrostática.

Para demonstrar a generalidade desse aumento de  $T_{cd}$  com a pressão, são expostas a seguir as figuras 50 e 51 que revelam o estudo sobre a amostra de Re18%.

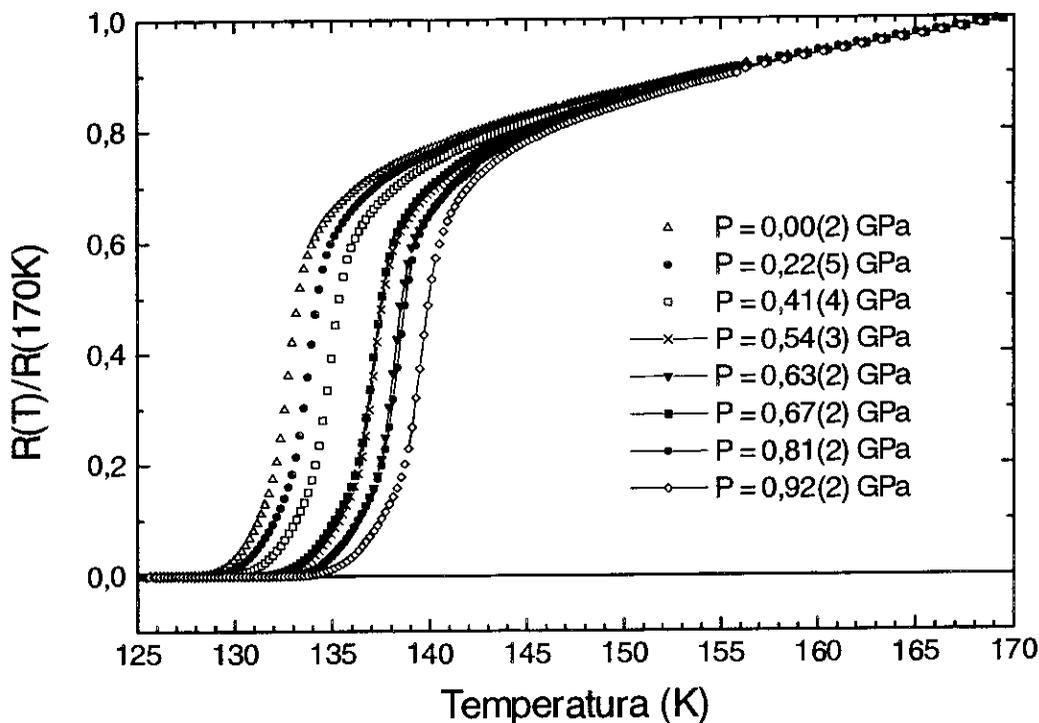


Figura 50 - Gráficos de  $R(P) \times T$  para a amostra  $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ . A corrente usada foi de  $I = 100 \mu\text{A}$  com  $\nu = 16 \text{ Hz}$

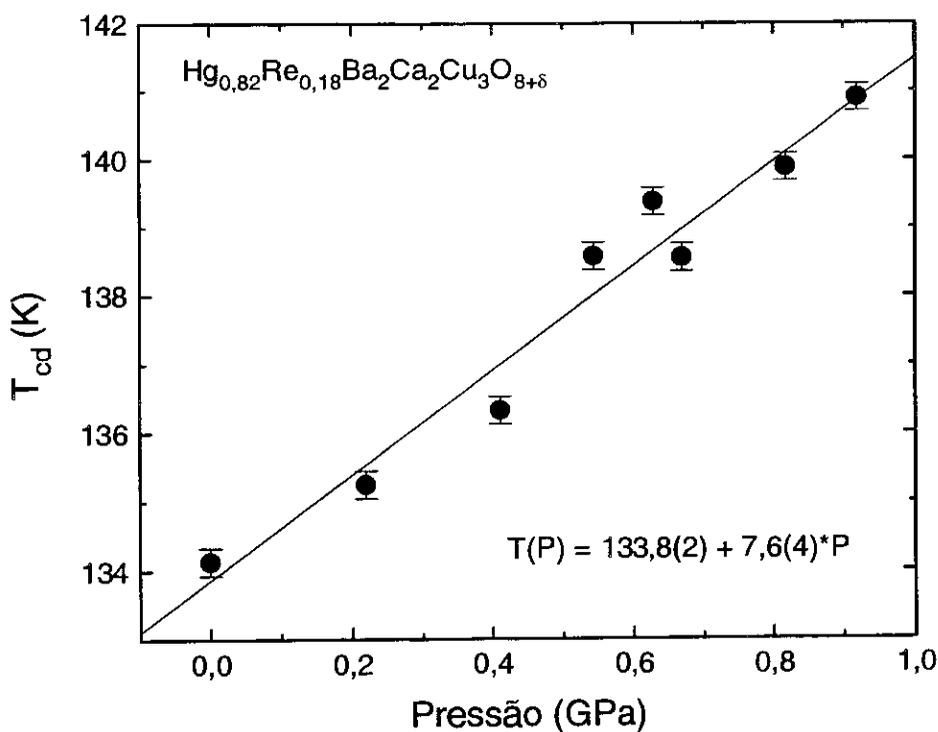


Figura 51 - Variação de  $T_{cd}$  da amostra Re18%. O ajuste parabólico não foi possível cabendo apenas um ajuste linear.

## 6. Discussão.

### 6.1 A comparação entre a pressão química e física no Hg,Re-1223

Para iniciar-se essa discussão, faz-se necessário mostrar o gráfico no qual algumas amostras dopadas com diferentes concentrações de Re apresentam seus comportamentos de modo comparativo, quando submetidas a pressão externa hidrostática. Na figura 52 abaixo isso é feito.

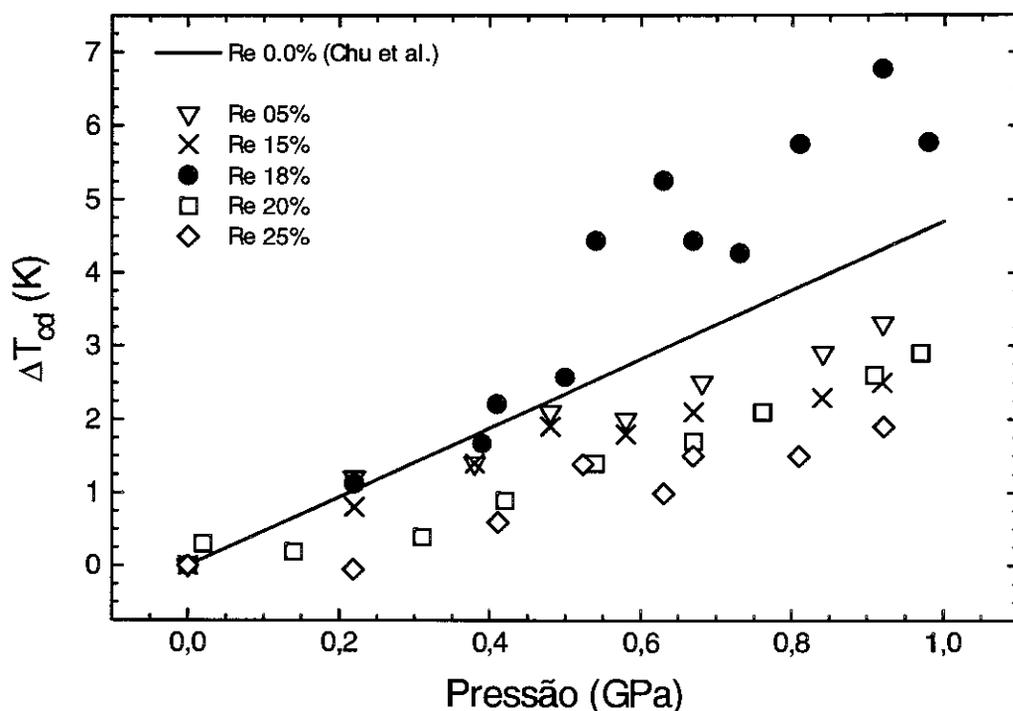


Figura 52 – Comparação entre as amostras Re05%, Re15%, Re18%, Re20% e Re25% medidas com  $I = 100\mu\text{A}$  e  $\nu = 16$  Hz. O comportamento de Hg-1223 é comparado com as amostras de Hg,Re-1223.

Nesta figura os comportamentos sob pressão hidrostática externa de várias amostras de Hg,Re-1223 com diferentes concentrações de Re são comparados entre si e com o comportamento encontrado para amostras de Hg-1223 (Chu et al [79]). Da comparação nota-se que amostras que possuem valores de resistência bem distintos no estado normal (Re05% e Re15% ou Re20% e Re 25% na fig.39) apresentam a mesma dependência da temperatura crítica de transição com a pressão. Por outro lado, vê-se claramente que amostras que apresentam mesmo comportamento de resistência em

função da temperatura no estado normal (Re18% e Re15% na figura 39) não apresentam a mesma dependência de transição supercondutora com a pressão. Esse comportamento indica não existir um vínculo claro entre o comportamento da resistência no estado normal e a dependência da transição supercondutora, quando a amostra é submetida a pressão externa hidrostática.

### *Qual a relação entre a pressão química e a pressão externa hidrostática?*

Essa sem dúvida é a principal resposta que esta tese procurou obter. Para responde-la discutiremos primeiro o que ocorreu na substituição do Hg pelo Re. Logo após isso, estudaremos o comportamento do composto, quando submetido a pressão externa hidrostática, e finalmente vamos a comparação.

#### *Pressão Química.*

Para este caso vamos iniciar a argumentação observando a figura 36 na página 90 correlacionando a mesma com os dados apresentados a tabela X. Nesse caso fica claro ao se substituir o Hg pelo Re ocorre uma *pressão química* (diminuição do volume da célula mínima sem mudança estrutural). Esse efeito é principalmente notado quando se comparam as amostras de Re5% e Re10%. Essa *pressão química* (Re5% → Re10%) promove uma redução relativa do volume da célula unitária de  $\Delta V/V_0 \approx -0,43\%$ , sendo que não ocorre incremento detectável da temperatura crítica, conforme pode ser observado na figura 38.

#### *Pressão Externa Hidrostática.*

Esta análise tem início considerando a extrapolação do valor de  $\kappa_a$  ( $\approx 2,42 \times 10^3/\text{GPa}$ ) para a amostra de Re05%, conforme revela a figura 43 (pag.97). Admitindo a proposição de B. A. Hunter et al [110] sobre  $\kappa_c$  ( $\approx 5,8 \times 10^3/\text{GPa}$ ) não

variar para toda a família, pode-se estimar o valor de  $\Delta V/V_0 \approx -0,8\%$  como sendo a variação volumétrica relativa da célula unitária da amostra de Re5%, quando se aplica uma pressão externa de 0,92GPa. Entretanto ao se aplicar essa pressão externa hidrostática na amostra Re5% ocorre um aumento  $\Delta T_C \approx 3$  K, conforme pode ser observado na figura 52.

*A comparação.*

Após as duas descrições feitas acima, fica fácil responder que no sistema Hg,Re-1223 existe uma clara *não equivalência entre a pressão externa hidrostática e a pressão química.*

Essa resposta é muito importante, tendo em vista existir um conceito comum entre os pesquisadores de que a *pressão química* e a *pressão externa hidrostática* são equivalentes. O mais grave é que esse conceito vem sendo aplicado a todos os supercondutores a base de óxido de cobre. Portanto, vê-se aqui uma prova inequívoca que esse conceito *não pode ser generalizado* para todos os compostos supercondutores a base de óxido de cobre. Alguns estudos já indicavam essa não equivalência em outros sistemas como o YBaCuO e o TlSrCaCuO [126,127].

*Como explicar essa aparente discrepância entre os experimentos ?*

Para se entender essa discrepância entre a *pressão química* e a *pressão externa hidrostática* nos compostos de Hg,Re-1223, deve-se analisar cuidadosamente como os parâmetros de rede são influenciados, quando se geram as pressões nas amostras. Para o caso do efeito da *pressão química*, quando se vai da amostra Re05% para a amostra de Re10%, a evolução dos parâmetros de rede mostra uma clara redução do parâmetro de rede *c* sem uma expressiva mudança nos parâmetros *a* e *b*. Para o caso do efeito da *pressão externa hidrostática* é de se esperar que os parâmetros de rede *a* e *b* sofram uma variação em conjunto com a redução imposta ao eixo *c* da célula unitária. Em ambos os casos, vemos que a variação dos parâmetros de rede com a temperatura (ver figuras 44 e 45) não apresentam sinais de distorção da rede ou de um comportamento relativo diferenciado entre os eixos.

O recente trabalho publicado sobre os efeitos de pressões nos óxidos supercondutores desenvolvido por R. J. Wijngaarden et al. [128] destaca que, em geral,  $\partial T_C / \partial c \approx 0$  em amostras otimamente dopadas. Essa indicação é oriunda da idéia de ser a compressão no eixo  $c$  principalmente responsável por transferências de carga do reservatório de cargas Hg-O para o plano de  $\text{CuO}_2$ . Quando a amostra esta otimamente dopada tal transferência não tem um papel significativo. Como todas as amostras produzidas neste trabalho tiveram seu conteúdo de oxigênio otimizado para apresentar seu melhor  $T_C$ , tudo indica que a *pressão química* envolvida na passagem do Re5% para o Re10% corrobora essa idéia.

Ainda pensando no trabalho de R. J. Wijngaarden et al. [128], pode-se dizer que o modelo proposto nesse trabalho indica ser o aumento de  $T_C$  (devido a pressão externa) relacionado a uma distribuição não homogênia de carga nos diferentes planos de  $\text{CuO}_2$ . Ou seja, o número de portadores transferidos do plano do reservatório para o plano de carga ( $\text{CuO}_2$ ) dependeria da posição desse plano na estrutura. Nesse mesmo trabalho argumenta-se que quando existe variação do parâmetro de rede  $a=b$  alguns sistemas supercondutores tem apresentado variação na sua temperatura crítica, ou seja,  $\partial T_C / \partial a \neq 0$ . Como estimamos que no caso da *pressão externa hidrostática* temos a condição  $\partial T_C / \partial a \neq 0$ , a diferença de comportamento do sistema Hg,Re-1223 quando submetido a *pressão química* (onde não temos variação de  $a=b$ ) e a *pressão externa hidrostática* (onde avaliamos ter a variação de  $a=b$ ) passa a ser justificável

## 6.2 A discussão sobre o modelo de transferência induzida de carga

Podemos discutir a diferença de comportamento entre a *pressão química* e a *pressão externa hidrostática* com base no modelo PICT modificado por Neumeier e Zimmermann [90] exposto no item 1.6.3. e considerando a expressão 1.6.3.3:

$$dT_C/dP = dT_C^i/dP + [\partial T_C / \partial n][\partial n / \partial P] \quad (1.6.3.3)$$

Estando nossas amostras próximas da condição de otimamente dopadas, conforme indica a figura 32 [109] e como sugere a condição  $\partial T_C / \partial c \approx 0$  encontrada na variação de conteúdo de Re (Re5%  $\rightarrow$  Re10%), parece razoável admitir que o segundo termo da equação (1.6.3.3) seja muito pequeno, ou seja:

$$[\partial T_c / \partial n][\partial n / \partial P] \approx 0$$

*Sendo assim, podemos sugerir que a figura 52 reflete a influência majoritária do termo intrínseco ( $dT_c^i/dP$ ) em baixas pressões ( $\approx 1$  GPa) nas amostras dopadas com Re.*

Com o objetivo de facilitar a futura consulta dos dados obtidos nesta tese, os valores obtidos de  $dT_c/dP$  (K/GPa) para os diferentes conteúdos de Re foram compilados na tabela XII.

**Tabela XII** – Dependência de  $dT_c/dP$  (K/GPa) com o conteúdo de Re, sendo fornecido o fator que define a qualidade do ajuste linear efetuado -R.

|           | Re05%   | Re15%   | Re18%   | Re20%   | Re25%   |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $DT_c/dP$ | +3,3(2) | +2,8(2) | +6,8(2) | +2,9(2) | +2,2(3) |
| R         | 0,9847  | 0.979   | 0.9739  | 0.979   | 0.939   |

Deve ser destacado aqui que em geral os valores encontrados na tabela XII são considerados normais, tendo em vista a pequena faixa de pressão utilizada ( $P < 1$  GPa). No entanto, o valor obtido para a amostra Re18% supera em muito os valores mais altos encontrados na mesma faixa de pressão (Chu et al.  $\rightarrow dT_c/dP \approx 4.7(2)$  K/GPa)[79].

Novamente a concentração Re18% nominal apresenta o melhor desempenho, sendo neste caso o fator de incremento da temperatura crítica com a pressão externa hidrostática. Esse resultado se ajusta muito bem ao fato exposto na figura 42 onde a concentração nominal de 18% de Re representa na realidade uma concentração de 25(2)% de Re. Neste caso temos efetivamente um átomo de Re ocupando um sítio de Hg em cada uma das estruturas cristalinas presentes na amostra (vide figura 03, pag.11).

Essa idéia de  $\frac{3}{4}$  de Hg e  $\frac{1}{4}$  de Re foi muito bem explorada por O Chmaissen et al [38,39]. Qualquer outra concentração causa uma falta de ocupação do sítio do Hg ou uma ocupação excessiva do mesmo. Neste caso, as amostras em condições ideais as amostras Re15%, Re18% e Re20%, no entanto somente a amostra Re18% apresenta esse alto  $dT_c/dP$ .

### 6.3 Indicações sobre a dependência do “gap” com a pressão.

Um conceito bem difundido sobre esses novos supercondutores a base de óxido de cobre é que eles são do tipo II. A grande novidade é que além de  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  existe uma linha no diagrama de fase que separa a região onde aparece a corrente supercondutora na amostra ( $J_c \neq 0$ ). Para um campo fixo, na região de temperaturas inferiores a delimitada por essa linha, a correntes de “tunelamento Josephson” fluem através das junções SNS (Supercondutor-Normal-Supercondutor) ou SIS (Supercondutor-Isolante-Supercondutor) sem que tensões sejam detectadas. Na figura 53 é mostrado esse diagrama de fase.

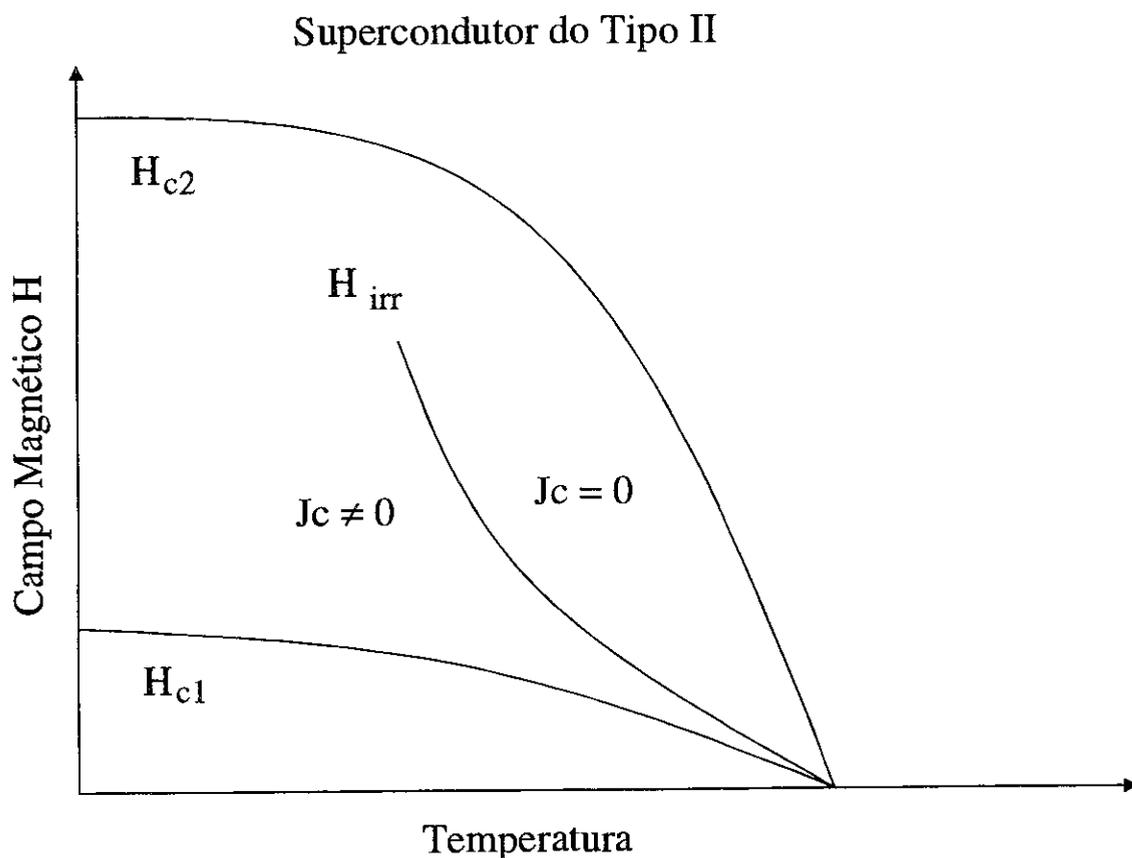


Figura 53 – Diagrama de fase proposto para os supercondutores a base de óxido de cobre. Antes de ser atingido o campo magnético irreversível não se detecta tensão nas junções SIS ou SNS.

Essa linha, denominada “linha de irreversibilidade”, pode ser definida através de critério magnético (curva de “ZFC” seguida da curva “FC”) [98] ou através de medidas de transporte.

Se medidas de resistência versus temperatura na presença de um campo magnético constante no tempo forem utilizadas, faz-se necessário definir um critério para a determinação do ponto de irreversibilidade.

Estudando a resposta da amostra Re18% para várias correntes de excitação, verificamos ser nossa precisão experimental limitada a valores de  $R \approx 0,5 \text{ m}\Omega$ . Por outro lado, um estudo realizado por M. Prester [129] em sistemas diferentes (YBaCuO, BiSrCaCuO e TlBaCaCuO) revelou que a resistividade das junções das amostras no estado normal é aproximadamente constante,  $\rho_N \approx 0,1 \text{ }\Omega\text{-cm}$ .

Dividindo a nossa resolução experimental ( $R \approx 0,5 \text{ m}\Omega$ ) por uma resistência normal avaliada através do valor  $\rho_N \approx 0,1 \text{ }\Omega\text{-cm}$  em  $R \approx 0,05 \text{ }\Omega$ , obteremos esse critério desejado, a saber:

$$R(T_{\text{irr}} < T_C)/R_N \approx 10^{-2} \quad (6.3.1)$$

Determinando esses pontos para diversos campos magnéticos torna-se possível obter o comportamento da linha de irreversibilidade no diagrama de fase exposto na figura 53.

Tem sido muito difícil encontrar na literatura como se comporta a linha de irreversibilidade frente a aplicação de pressão externa hidrostática. Tendo isso como motivação, J. L. Gonzalez et al. [125] passou a estudar recentemente esse problema. Na figura 54 a seguir mostra-se um estudo realizado.

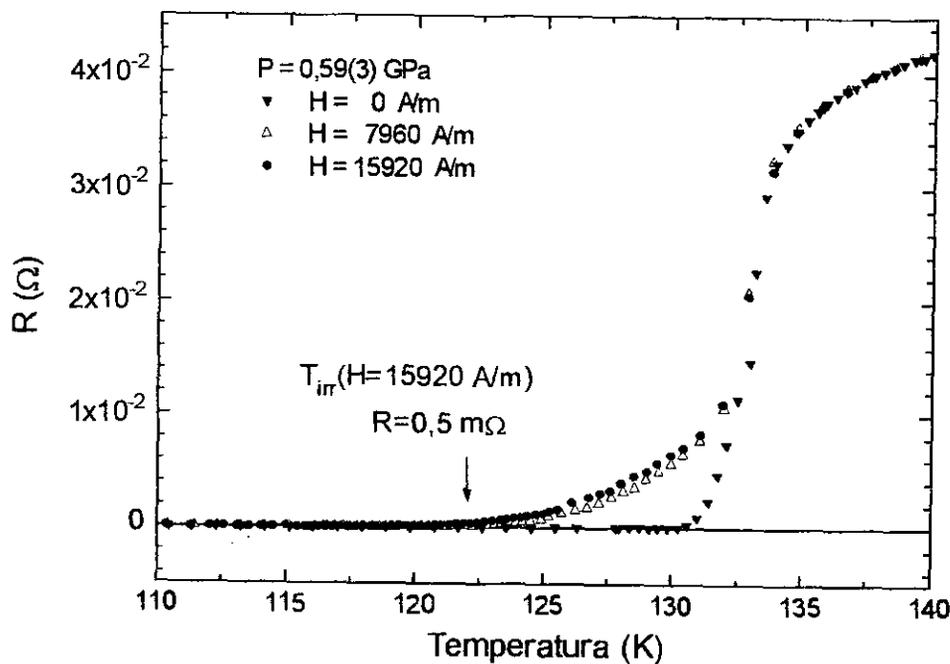


Figura 54 – Comportamento da resistência da amostra Re18% sobre pressão e na presença de campo magnético constante no tempo.

Nesse mesmo trabalho de J. L. Gonzalez et al [125] as curvas de irreversibilidade foram obtidas para algumas pressões externas hidrostáticas. Na figura 55, desenhada a seguir, essas curvas estão representadas.

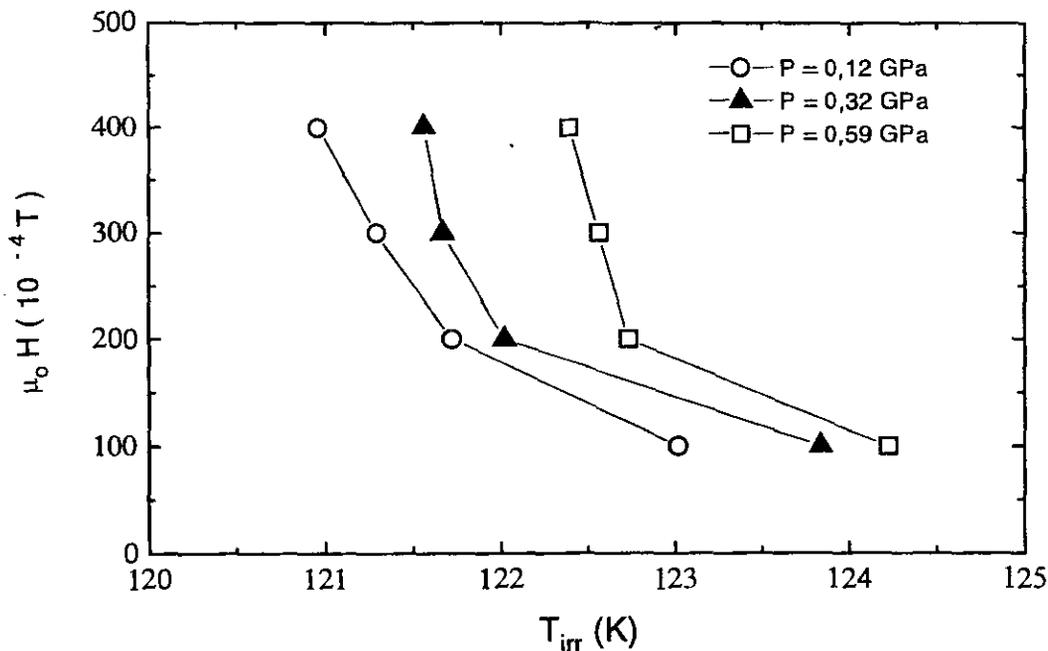


Figura 55 – Curvas de Irreversibilidade da amostra Re18%.

Considerando que a temperatura crítica da amostra se desloca com a pressão  $T(P)$ , os valores obtidos para as curvas de irreversibilidade foram normalizados, ou seja,  $t_{irr} = T_{irr}(P)/T_c(P)$ . Como resultado obteve-se a figura 56 abaixo.

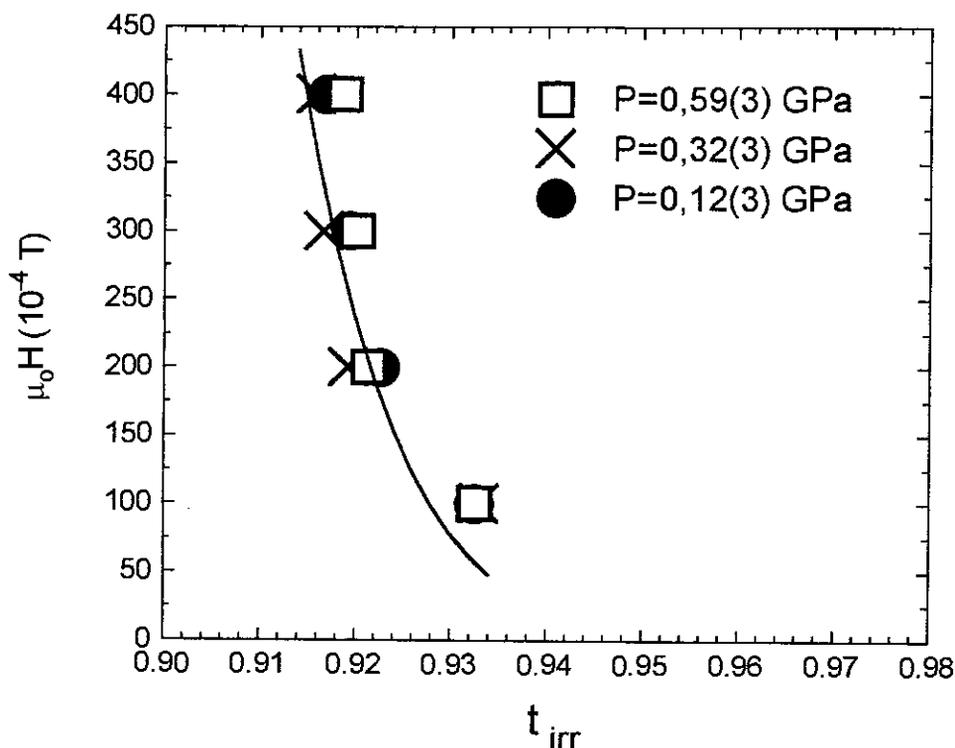


Figura 56 – Curvas de  $T_{irr}(P)$  normalizadas por  $T_c(P)$ . A linha contínua representa um ajuste feito com a expressão  $377(1-t_{irr})^2(400/H)^{0,25}$ .

Como podemos ver, tudo indica que as curvas de irreversibilidade não sofrem modificação em baixos campos ( $H < 18000$  A/m) e baixas pressões ( $P < 1,0$  GPa). Esse comportamento chama a atenção e será detalhado a partir deste ponto da tese.

Para explicar a origem do ajuste feito na figura 56, faz-se necessário elaborar uma cuidadosa explicação. Vamos começar lembrando que a energia de acoplamento de Josephson ( $E_j$ ) representa a energia que esta associada ao acoplamento de fase entre o parâmetro de ordem através da fronteira do grão.

Quando a energia térmica atinge valores próximos da energia  $E_j$  (próximo de  $T_c$  ou na presença de campos magnéticos) ocorrem flutuações térmicas que geram uma dissipação sobre as junções. Ambegaokar-Halperin [130] propuseram que temos uma

equivalência entre a razão das resistências (6.3.1) e a razão entre  $E_j(H, T_{irr})$  e a energia térmica nessa temperatura, ou seja:

$$R/R_N \approx 10^{-2} \rightarrow E_j(T_{irr}, H)/[2k_B T_{irr}] = C^{te} \quad (6.3.2)$$

Lembrando que a energia de Josephson se relaciona diretamente com a corrente crítica [27,28],

$$E_j(H, T) = \phi_0 I_C(H, T)/2\pi \quad (6.3.3)$$

onde  $\phi_0 = h/2e$  é o quanto de fluxo magnético e  $I_C(H, T)$  a corrente que passa por junções dos grãos, teremos substituindo (6.3.3) em (6.3.2) a seguinte relação:

$$\phi_0 I_C(H, T_{irr})/[4k_B \pi T_{irr}] \approx C^{te} \quad (6.3.4)$$

Para o caso de cerâmicas policristalinas [27,28,125] pode-se descrever que a corrente como sendo :

$$I_C(H, T) = I_C(0)[(1-t^2)(H_0/H)^m] \quad (6.3.5)$$

sendo que, substituindo (6.3.5) em (6.3.4) e realizando operações algébricas obteremos a seguinte expressão:

$$H_{irr}(I_C(0), t_{irr}) = H_0 \{ [\phi_0 I_C(0)]/[4k_B \pi T_C] \} \{ [(1-t_{irr})^{2/m}]/(t_{irr}^{1/m}) \} \quad (6.3.6)$$

ou, escrevendo de outra forma,

$$\gamma (1-t_{irr})^2 (H_0/H)^m = t_{irr} \quad (6.3.7)$$

com  $\gamma = [\phi_0 I_C(0)]/[4\pi k_B T_C]$ .

Essa última expressão (6.3.7) foi usada com sucesso no ajuste da figura 56 fazendo  $\gamma = 377$ ,  $H_0 = 400$  A/m e  $m = 0,25$ .

Neste ponto cabe indagar o que o experimento realizado esta nos revelando. Observando novamente a figura 56 verificamos que não existe uma mudança detectável do comportamento da curva de irreversibilidade com a pressão. Em termos matemáticos temos:

$$\partial_p[H_{irr}]_{t'} = 0 \quad (6.3.8)$$

onde  $t'$  é um valor fixo qualquer de  $t_{irr}$ . Portanto em outras palavras temos:

$$\partial_p H_{irr} = \frac{1}{m} \gamma^{(1-m)/m} \partial_p \gamma = \partial_p [I_C(0)/T_C]_{t'} = 0 \quad (6.3.9)$$

Podemos admitir que a corrente que passa através das junções Josephson possa ser representada pela equação (1.4.22. da pág. 17) tomada no limite de  $T = 0$  (ver o item 1.4 desta tese):

$$I_j(0) = I_C(0) \approx [\pi\Delta(0)]/[2eR_N] \quad (1.4.22a)$$

Com a substituição da equação (1.4.22a) na equação (6.3.9) encontramos que, para o caso de baixas pressões ( $P < 1,0$  GPa) e baixos campos magnéticos ( $H < 1,8 \times 10^4$  A/m), a resposta da linha de irreversibilidade com a pressão é dada por:

$$\partial_p [\Delta(0)/(R_N T_C)]_{t'} = 0 \quad (6.3.10)$$

Sabendo que  $R_N$  pode ser descrito como sendo inversamente proporcional a densidade de estados ( $R_N \propto N(0)^{-1}$ ) [131] e considerando ser  $\partial_p N(0) \ll 1$ , podemos sugerir que a equação (6.3.10) possa ser modificada da seguinte maneira:

$$\partial_p [\Delta(0)/T_C] \approx 0 \quad (6.3.11)$$

*Como correlacionar esse resultado ao modelo t-U-V ?*

Para responder a esta última pergunta, lembramos aqui da proposta formulada por E. Mello [91] (equações 1.6.3.5 e 1.6.3.6). Da observação da equação (6.3.11) temos a informação de que a razão entre  $\Delta(0,P)/T_C(P)$  é uma constante. Admitindo ser  $T_C(P)$  descrito em primeira aproximação através de uma relação linear parece, ser lógico esperar que  $\Delta(0,P)$  dependa diretamente de  $T_C(P)$  de modo que a razão seja uma constante. Portanto podemos escrever a seguinte relação:

$$\Delta(0,P)/T_C(P) \approx C^{te} \quad \rightarrow \quad \Delta(0,P) \approx C^{te} \times T_C(P) \quad (6.3.12)$$

Como final temos a grata surpresa de identificar na expressão (6.3.12) a expressão (1.4.20) escrita no item 1.4 (página 17), sendo que o valor da constante passa a ser identificado como  $\beta/2$ . **Portanto temos aqui mais uma indicação que o modelo t-U-V (onde o “gap” dependente da pressão e está correlacionado à temperatura crítica) pode justificar o comportamento da equação (6.3.12), conforme sugere E. Mello [91,92].**

## 7. Conclusão.

A principal conclusão que se obtêm deste trabalho é a de que no sistema Hg,Re-1223 existe uma clara não equivalência entre a pressão externa hidrostática e a pressão química.

A conclusão do parágrafo acima é muito importante, tendo em vista existir um conceito comum entre os pesquisadores de que a pressão química e a pressão externa hidrostática são equivalentes. Neste trabalho verifica-se que esse conceito não pode ser generalizado para todos os compostos supercondutores a base de óxido de cobre. Alguns estudos já indicavam essa não equivalência em outros sistemas como o YBaCuO e o TlSrCaCuO [126,127].

Da análise dos efeitos da pressão externa hidrostática sobre a série Hg,Re-1223, podemos sugerir (vide figura 52) que os altos valores encontrados para  $dT_C/dP$  refletem a influência majoritária do termo intrínseco ( $dT_C^i/dP$ ) em baixas pressões ( $\approx 1$  GPa), quando pensamos em amostras otimamente dopadas em oxigênio dentro do modelo PICT.

O comportamento observado na linha de irreversibilidade, quando aplicamos campos magnéticos baixos ( $H < 18000$  A/m) e pressões hidrostáticas baixas ( $P < 3$  GPa), indicou que o modelo t-U-V (onde o “gap” dependente da pressão e está correlacionado à temperatura crítica) pode justificar o comportamento equação  $\Delta(0,P) \approx C^{te} \cdot T_C(P)$ , conforme sugere E Mello [91,92].

## Referências

- [1] Kammerlingh Onnes, H 1911 Leiden Commun. **120b**, 122b, 124c.
- [2] W. Meissner e R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaft* **21** (1933) 787.
- [3] F. London e H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 141** (1935) 71.
- [4] S. L. Ginzburg e L. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** (1950) 1064.
- [5] F. London, "Superfluids", Vol.1, Dover Publications Inc., New York, (1960).
- [6] E. Maxwell, *Phys. Rev.* **78** (1950) 477.
- [7] A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, and L. B. Nesbitt, *Phys. Rev.* **78** (1950) 487.
- [8] L. N. Cooper, *Phys. Rev.* **104** (1956) 1189.
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [10] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.B* **64** (1986) 189.
- [11] S. Uchida, H. Takagi, K. Kitazawa, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1.
- [12] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, *Science* **235** (1987) 567.
- [13] R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Johnson, W. W. Rhodes, *Phys. Rev B* **35** (1987) 6716.
- [14] J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, T. H. Geballe, *Science* **235**, (1987) 1373.
- [15] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 405.
- [16] C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y.Y. Sun, Y. Q. Wang, and Y. Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 941.
- [17] Z. Zhao, L. Chen, Q. Yang, Y. Huang, G. Chen, R. Tang, G. Liu, C. Cui, L. Chen, L. Wang, S. Guo, S. Li, and J. Bi, in "Cooper Oxide Superconductors" (C.P. Poole, Jr., T. Datta, and H. A. Farach Eds.), p.274, Wiley, New York, 1987.
- [18] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) 209.
- [19] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, *Z. Phys. B Cond. Matt.* **68** (1987) 421.
- [20] R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El Ali, and A. M. Hermann, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1657.
- [21] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 55.
- [22] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, and R. J. Matson, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 937.
- [23] D. D. Berkley, E. F. Skelton, N. E. Moulton, M. S.Osofsky, W. T. Lechter, V. M. Browning, and D. H. Leibenberg, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 5524.
- [24] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, *Nature* **362** (1993) 226.
- [25] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, *Nature* **363** (1993) 56.
- [26] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, *Physica C* **235-240** (1994) 1493.
- [27] C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, "Superconductivity", Academic Press, Inc., 1995.
- [28] D. M. Ginsberg, "Physical Properties of High Temperature Superconductors", Volume I, (1989).
- [29] S. N. Putilin, I. Bryntse and E. V. Antipov, *Material Research Bulletin* **26** (1991) 1299.
- [30] S. M. Loureiro, J. J. Capponi, E. V. Antipov, M. Marezio, "Studies of High Temperature Superconductors", Editado por Narlikar, Nova Science Publisher, 1998.

- [31] S. M. Loureiro, E. V. Antipov, E. T. Alexandre, E. M. Kopnin, M. F. Gorius, B. Souletie, M. Perroux, R. Argoud, O. D. Gheorghe, J. L. Tholence and J. J. Capponi, *Physica C* **235-240** (1995) 925.
- [32] M. Paranthaman, *Physica C* **222** (1994) 7.
- [33] K. Isawa, A. Tokiwa-Yamamoto, M Itoh, S. Adachi and H. Yamauchi, *Physica C* **222** (1994) 33.
- [34] E. M. Kopnin, E. V. Antipov, J. J. Capponi, P. Bordet, C. Chaillout, S. D. Brion, M. Marezio, A. P. Bobylev and G. van Tendeloo, *Physica C* **243** (1994) 222.
- [35] S. M. Loureiro, E. T. Alexandre, E. V. Antipov, J. J. Capponi, S. D. Brion, B. Souletie, J. L. Tholence and M. Marezio, *Physica C* **243** (1994) 1.
- [36] J. Shimoyama, S. Hahakura, R. Kobayashi, K. Kitazawa, K. Yamafuji, K. Kishio, *Physica C* **235-240** (1994) 2795.
- [37] K. Yamura, J. Shimoyama, S. Hahakura, Z. Hiroi, M. Takano, K. Kishio, *Physica C* **246** (1995) 351.
- [38] O. Chmaiszen, J. D. Jorgensen, K. Yamaura, Z. Hiroi, M. Takano, J. Shimoyama, K. Kishio, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 14647.
- [39] O. Chmaiszen, P. Guptasarma, U. Welp, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, *Physica C* **292** (1997) 305.
- [40] Punziak, J. Karpinski, A. Wisniewski, R. Szymzak, M. Angst, H. Schwer, R. Molinski, E. M. Kopnin, *Physica C* **309** (1998) 161-169.
- [41] A. X. Sin, Tese de Doutorado, ICMAB-Barcelona, 1998.
- [42] A. G. Cunha e A. X. Sin, Pedido de Patente Brasileira, INPI n° PI9802880-4.
- [43] R. Parks, "Superconductivity", Marcel Dekker Inc., New York, (1969).
- [44] D. M. Ginsberg, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*", Volume III, (1992).
- [45] D. M. Ginsberg, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*", Volume IV, (1994).
- [46] S. Yomo et al; *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L603.
- [47] N. Tanahashi et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1998) L762.
- [48] C. W. Chu et al, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 405.
- [49] M. Kurisu et al, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L361.
- [50] J. Beille et al, *Physica C* **157** (1989) 446.
- [51] M. C. Aronson et al, *Phys. Rev.* **B39** (1989)
- [52] M. Kurisu et al, *Physica C* **179** (1991) 358.
- [53] W. J. Liverman et al, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 4897.
- [54] R. J. Cava, et al; *Physica C* **156** (1988) 523.
- [55] J. E. Schirber, et al; *Phys. Rev. B* **35** (1987) 8709.
- [56] A.A. Fernandes, et al; *Phys. Rev. B* **44** (1991) 7601.
- [57] H.A.Borges, et al; *Phys. Rev. B* **36** (1987) 2404.
- [58] M. Konczykowski, et al; *Physica C* **153-155** (1988) 1365.
- [59] S. W. Tozer, et al; *Phys. Rev. B* **47** (1993) 8089.
- [60] C. W. Chu, et al; *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9730
- [61] H.A.Borges, et al; *Physica* **148B** (1987) 411.
- [62] C.C.Kim, et al; *Phys. Rev. B* **48** (1993) 6431.
- [63] B. Bucher, et al; *Physica C* **157** (1989) 478.
- [64] Y. Yamada, et al *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L250.
- [65] T. Miyatake, et al; *Physica C* **167** (1990) 297.
- [66] E. N. Van Eenige, et al; *Physica C* **168** (1990) 482.
- [67] R. Kubiak, et al; *Physica C* **166** (1990) 523.
- [68] J. Beille, et al; *Physica C* **156** (1988) 448

- [69] L. Forro, et al; *Phys. Rev. B* **41** (1990) 9551
- [70] R. J. Wijngaarden, et al; *Physica C* **152** (1988) 140.
- [71] T. E. Freeman, et al; *Physica C* **167** (1990) 609.
- [72] N. Mori, et al; *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 3839.
- [73] D. D. Berkley, et al; *Phys. Rev B* **47** (1993) 5524
- [74] A. K. Klehe, et al; *Physica C* **213** (1993) 266
- [75] A. E. Luppov, et al; *JETP* **78** (1994) 966.
- [76] E. S. Itskevich, *JETP* **86** (1998) 805.
- [77] L. Gao, et al; *Physica C* **213** (1993) 261.
- [78] L. Gao, et al; *Phys. Rev. B* **50** (1994) 4260.
- [79] C. W. Chu, et al; *Nature* **365** (1993) 323.
- [80] Nuñez-Regueiro, et al; *Science* **262** (1993) 97.
- [81] Takahashi, et al; *Physica C* **218** (1993) 1.
- [82] A. K. Klehe, et al; *Physica C* **223** (1994) 313.
- [83] Yao , et al; *Physica C* **224** (1994) 91.
- [84] Kosuge, et al; *Physica C* **225** (1994) 218.
- [85] D'Yachenko, et al; *Physica C* **251** (1995) 207.
- [86] D. K. Wohlleben, in "Physics and Material Science of High Temperature Superconductors", Kluwer Academic Publishers, London (1990).
- [87] P. Bernard, L. Chen & A. M. S. Tremblay, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 15217.
- [88] C. Kim, P. J. White, Z. X. Shen, et al, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 4245.
- [89] E. V. L. de Mello; *Physica C* **259** (1996) 109.
- [90] J. J. Neumeier & H. A. Zimmermann; *Phys. Rev. B* **47** (1993) 8385.
- [91] E. V. L. de Mello & C. Acha; *Phys. Rev. B* **56** (1997) 466.
- [92] E. V. L. de Mello, *Physica C* **282-287** (1997) 1819.
- [93] V.L. Streeter, E. B. Wylie, "Mecânica dos Fluidos", 7/e, Editora McGraw-Hill, São Paulo, SP, 1982.
- [94] R. A. Young, "The Rietveld Method", International Union Crystallography, Oxford University Press (1995).
- [95] H. M. Rietveld , *Acta Crystallogr.*, **20**, (1966) 508.
- [96] H. M. Rietveld , *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, (1969) 65-71.
- [97] A. P. Guimarães, "Introdução ao Magnetismo", Julho de 1999.
- [98] M. Cyrot & D. Pavuna, "Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials", World Scientific, (1995).
- [99] M. T. D. Orlando, Dissertação de Mestrado - IPEN/USP (1991) .
- [100] R. D. Goldfarb, A. F. Clark, A. I. Braginski and A. J. Panson, *Cryogenics* **27** (1989) 476.
- [101] M. Fontes, These de Doutorado (1993), CBPF.
- [102] Nuñez-Regueiro, et al; *Nature* **354** (1991) 289
- [103] J. T. Market et al; *Phys. Rev. Lett* **64** (1990) 80.
- [104] J. D. Thompson, *Rev. Sci. Instrum.* **55**(2) (1984) 231.
- [105] Q. M. Lin et al., *Physica C* **254** (1995) 207.
- [106] A. Sin, A. G. Cunha, A. Calleja, M. T. D. Orlando, F. G. Emmerich, E. Baggio-Saitovitch, M. Segarra, S. Piñol & X. Obradors, *Adv. Mat.*, Vol.10, No 14 (1998) 1126-1129.
- [107] A. Sin, A. G. Cunha, A. Calleja, M. T. D. Orlando, F. G. Emmerich, E. Baggio-Saitovitch, S. Piñol, J. M. Chimenos & X. Obradors, *Physica C* **306** (1998) 34.
- [108] M. T. D. Orlando, A. G. Cunha, A. Sin, L. M. Martinez, W. Vanoni, F. G. Emmerich, X. Obradors e M. E. Baggio-Saitovitch, submetido ao *Physica C*.

- [109] A. Sin, A. G. Cunha, A. Calleja, M. T. D. Orlando, F. G. Emmerich, E. Baggio-Saitovitch, S. Piñol & X. Obradors, *Supercond. Sci. Technol* **12** (1999) 120.
- [110] A. Sin, L. Fabrega, M. T. D. Orlando, A. G. Cunha, S. Piñol, E. Baggio-Saitovitch, X. Obradors, submetido para *Physica C*.
- [111] H. Okamoto and T. B. Massalski, 1987, in "Binary Alloy Phase Diagrams" 2<sup>o</sup> Edition, Vol.1, Editor Thaddeus B. Massalski ASM - International, 1990.
- [112] J. Shimoyama, K. Kitazawa e K. Kishio, no "Proceedings of the 10<sup>th</sup> Anniversary of HTS Workshop on Physics, Materials and Applications", Editado por B. Bartlogg, C. W. Chu, W. K. Chu, D. U. Gubser, K. A. Müller, Word Scientific (1996), Huston – Texas – USA.
- [113] Ch. Wolters, K. M. Amm, Y. R. Sun, J. Schwartz, *Physica C* **267** (1996)164.
- [114] K. Kishio, J. Shimoyama, A. Yoshikawa, K. Kitazawa, O. Chmaissem, J. D. Jorgensen, *J. of Low Temp. Phys.* Vol **105** (1996) 1359-1365.
- [115] M. Reder, J. Krelaus, L. Schidt, K. Heinemann, H. C. Freyhardt, *Physica C* **306** (1998) 289-299.
- [116] M. T. D. Orlando, et al, submetido ao *Physica C*.
- [117] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 31.
- [118] Y. B. Kim, C. F. Hempstead and A. R. Strand, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 306
- [119] B. A. Hunter, J. D. Jorgensen, J. L. Wagner, P. G. Radaelli, D. G. Hinks, H. Shaked e R. L. Hitterman, *Physica C* **221** (1994) 1-10.
- [120] Q.M. Zhang et al, *Physica C* **271** (1996) 11-14.
- [121] H. A. Borges & M. A. Continentino, *Solid State Commun* **80** (1991) 197-199.
- [122] D. Tristan Jover, R. J. Wijngaarden, H. Wilhelm, R. Griessen, S. M. Loureiro, J. J. Capponi, A. Schilling & H. R. Ott, *Phys. Rev.* **B 54** (1996) 4265-4275.
- [123] S. Klotz & J. S. Schilling, *Physica C* **209** (1993) 499.
- [124] E. N. van Eenige, Ph.D. thesis, Vrije Universiteit, Amsterdam 1991.
- [125] J. L. Gonzalez, M. T. D. Orlando, E. Shigueo Yague, E. M. Baggio-Saitovitch, trabalho apresentado no XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço, Maio de 1999. (a ser publicado na *Physica C*).
- [126] A. A. Fernandes, J. Santamaria, S. L. Bud'ko, O. Nakamura, J. Guimpel and I. K. Schuller, *Phys. Rev.* **B 44** (1991) 7601-7606.
- [127] P. Dai, B. C. Chakaumakos, G. F. Sum, K. W. Wong, Y. Xin, D. F. Lu, *Physica C* **243** (1995)201-206.
- [128] R. J. Wijngaarden, D. Tristan Jover, R. Griessen, *Physica B* **265** (1999)128-135.
- [129] M. Prester, *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 333-357.
- [130] V. Ambegaokar & B. I. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969)1364-1366.
- [131] K. K. Likharev, *Rev. of Mod. Phys.* **51** (1979) 101.

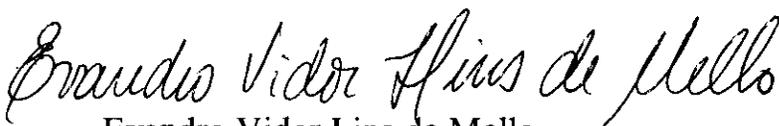
**“COMPARAÇÃO ENTRE A PRESSÃO QUÍMICA E A  
PRESSÃO EXTERNA HIDROSTÁTICA EM  
SUPERCONDUTORES DO TIPO (Hg<sub>1-x</sub>Re<sub>x</sub>)-1223”**

*Marcos Tadeu D’Azeredo Orlando*

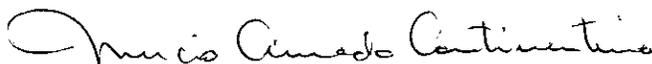
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



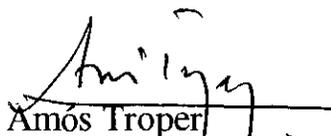
Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Evandro Vidor Lins de Mello



Mucio Amado Continentino



Amós Troper



Ivan dos Santos Oliveira Junior

Rio de Janeiro, 08 de outubro de 1999