

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CLEITON KENUP PIUMBINI

PRODUÇÃO DE FILME ESPESSO
SUPERCONDUTOR $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ USANDO PLASMA
SPRAY

VITÓRIA
2008

CLEITON KENUP PIUMBINI

PRODUÇÃO DE FILME ESPESSO
SUPERCONDUTOR $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ USANDO PLASMA
SPRAY

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Físicas, na área de concentração Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha

VITÓRIA
2008

CLEITON KENUP PIUMBINI

PRODUÇÃO DE FILME ESPESSO
SUPERCONDUTOR $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ USANDO PLASMA
SPRAY

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Físicas, na área de concentração Física da Matéria Condensada.

Aprovado em

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso

Prof. Dr. Evaristo Nunes

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas

Aos meus pais Ana e Cleomar que
propiciaram mais essa conquista em
minha vida e a minha filha
Ana Luiza, a quem amo muito.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Alfredo Gonçalves Cunha pela orientação, amizade e discussões para realização deste trabalho.

Ao Prof. Evaristo Nunes pelas discussões, sugestões e seu positivismo.

Ao Prof. Armando Yoshihara Takeuchi pelo esclarecimento de dúvidas e pelas medidas de resistividade elétrica.

Ao Prof. Edson Passamani pelo esclarecimento de dúvidas e pelas medidas de resistividade elétrica.

Ao Prof. Manuel pelo auxílio na interpretação das medidas de difração de raios-X.

Ao Prof. Jair Carlos Checon de Freitas pela disponibilidade no esclarecimento de dúvidas.

Ao Maurício Gomes das Virgens pelo apoio e motivação.

Ao amigo Arnorbio pelo apoio e companheirismo desde a graduação até a conclusão deste trabalho.

Ao amigo Miguel pelas sugestões e esclarecimentos na escrita deste trabalho.

Ao amigo Carlos Irapuan pelo auxílio em informática, pela manutenção dos equipamentos e pelas conversas filosóficas em bares.

Ao amigo Carlos Eduardo, vulgo Colatina, por ter emprestado o nome para alugar o AP, o qual possibilitou maior tempo de permanência no laboratório.

A Gilceia por ter matado minha fome por tantas e tantas vezes.

Aos colegas do LMC/LPT: Alan Carlos, Ana Paula, Carlos Gilmar, Dante, Fabrício, Keyla, Lucas, Marcele, Rafael, Thiago e Vitor, pela boa convivência.

Aos colegas do LEMAG

“A vida é realmente complexa, tem a parte real e a parte imaginária”.

RESUMO

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica em 1986, por Muller e Bednorz, a utilização destes materiais, de maneira prática, vem sendo um desafio para os pesquisadores da área. Uma das tentativas de aplicação prática desses supercondutores é produzir filmes finos e espessos para a transmissão de corrente elétrica. Na literatura é possível encontrar inúmeros trabalhos utilizando o YBCO como precursor. A idéia de substituir o ítrio pelo samário foi devido a sua maior capacidade de transportar corrente. Neste trabalho serão apresentados resultados obtidos da produção de filme espessos produzidos a partir do precursor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Após produzir e caracterizar a amostra supercondutora de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a mesma foi moída e peneirada para ser depositada. Para produzir os filmes foi utilizada uma tocha de plasma de arco não transferido, com corrente contínua e nitrogênio como gás de trabalho, dedicada ao processo de deposição por spray. Para o processo deposição os substratos de aço inox foram jateados com areia, montados em um suporte com aquecedores internos e posteriormente aquecidos pelo jato de plasma até a temperatura de 900°C. Em seguida foi realizada a deposição. A caracterização dos filmes foi feita por análise de difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Resistividade Elétrica. Observou-se que a influência da distância entre a tocha e o substrato é fundamental para obtenção de filmes de boa qualidade. Os filmes mais próximos à tocha apresentaram pouca aderência ao substrato ou foram decompostos pelo calor excessivo. Os filmes mais afastados apresentaram a fase supercondutora e após a oxigenação permaneceram aderidos ao substrato. Foi possível observa por meio de MEV que houve ligação entre os *splats*, o que é essencial para a condução de corrente nos filmes. Em geral foi possível produzir filmes supercondutores espessos de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizando a técnica de plasma spray.

ABSTRACT

Since the discovery of the critical high-temperature superconductors in 1986, by Muller and Bednorz, the utilization of these materials, by practical ways, it is being a challenge to the researchers of the area. One of the attempts of practical application of these superconductors is to produce thick and sharp layers to the transmission of electric current. In the literature it is possible to find countless works using the YBCO as precursors. The idea of changing the yttrium by the samarium was due to its greater capacity to carry current. In this work will be presented results obtained from the production of thick layers produced starting from the $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ precursor. After to produce and characterize the superconductor sample of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, it was ground and sieved to be sprayed. To produce the layers it was used a plasma torch of non-transferred arc, with dc current and nitrogen as working gas dedicated to the spray deposition process. To the deposition process, the stainless steel substrate was jetted with sand, mounted in a support with internal heaters and later heated by the plasma jet until the temperature of 900°C . Soon after, the deposition was made. The layers characterization was made by x-ray diffraction analysis, scanning electron microscope and electric resistivity. It was observed that the influence of the distance between the torch and the substrate is fundamental for the obtaining of good quality layers. The closest layers to the torch shown a little adherence to the substrate or was decomposed by the excessive heat. The farther layers shown the superconductor phase, after deoxygenation they keep adhered to the substrate. It was possible to observe with SEM images that happens chemical connections between the splats, this fact is essential to the electric current establishment. In general it was possible to produce thick layer superconductor of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by plasma spray technique.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama tridimensional relacionando Densidade de Corrente, Campo Magnético e Temperatura para um supercondutor metálico puro.	15
Figura 2 - Curva que determina o início do campo crítico $H_c(T)$ em função da temperatura para diversos supercondutores.	17
Figura 3 - Comportamento de um (a) hipotético condutor normal perfeito que obedece à lei de indução de Faraday comparado ao (b) efeito Meissner em um supercondutor.	18
Figura 4 - Comportamento da Magnetização M em função da indução magnética aplicada em $B_a = \mu_0 H$ supercondutores (a) do tipo I e (b) do tipo II.	20
Figura 5 - Diagrama de fases, mostrando as linhas críticas $H_{C1}(T)$ e $H_{C2}(T)$ que delimitam os estados Meissner, misto e normal de um supercondutor do tipo II.	20
Figura 6 - Penetração de um campo magnético aplicado em um supercondutor semi-infinito.	22
Figura 7- (a) Anel supercondutor no estado normal, (b) anel supercondutor expulsando o campo na parte maciça pelo efeito Meissner, (c) corrente persistente mantendo o fluxo no interior do anel quando campo externo é cessado.	25
Figura 8 - Desenho esquemático de um SQUID formado por duas junções Josephson.	28
Figura 9 - Esquema de um criotron. 1-Bobina supercondutora com elevado valor de campo crítico. 2-Fio supercondutor com baixo valor de campo crítico.	29
Figura 10 - Esquema da tocha de plasma usada para deposição de supercondutor.	35
Figura 11 - Esquema de deposição onde são mostradas as partículas na forma plástica chegando, regiões de buraco, óxido, partículas não fundidas e o substrato.	35
Figura 12 - Tocha de plasma spray em operação.	38
Figura 13 - Espectro de raios-X contendo espectro contínuo e discreto ($K\alpha$ e $K\beta$)...	39
Figura 14 - Figura de difração de Bragg.	41
Figura 15 - Vista superior do goniômetro usado na geometria Bragg-Bretano.	42

Figura 16 - Desenho esquemático da Coluna de um MEV [26].	43
Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu modelo SSX-550.	44
Figura 18 - Desenho esquemático de medida do método de quatro pontas [28].	47
Figura 19 - Ponta de prova utilizada para fazer medidas de resistividade elétrica.	47
Figura 20 - Desenho esquemático do equipamento utilizado para fazer medidas de resistividade elétrica existente no LEMAG.	48
Figura 21 - (a) Filmes metalizados, ainda envoltos por fita teflon, (b) contatos produzidos pela metalização.	50
Figura 22 - Gráfico da temperatura de calcinação do óxido de samário.	51
Figura 23 - Difratoograma do precursor Sm_2O_3 ST - sem tratamento térmico e Sm_2O_3 CT - com tratamento térmico.	52
Figura 24 - Rampa de tratamento térmico da calcinação do $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.	54
Figura 25 - Rampa de tratamento térmico da síntese do $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.	55
Figura 26 - Rampa de tratamento térmico da oxigenação do $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.	56
Figura 27 - Difratoograma de raios-X da amostra supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.	57
Figura 28 - Imagem de microscopia da amostra supercondutora com ampliação de 600 vezes.	58
Figura 29 - Imagem de microscopia da amostra supercondutora com ampliação de 1500 vezes.	59
Figura 30 - Curva de resistividade elétrica ac da amostra supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.	60
Figura 31 - Derivada do gráfico de resistividade elétrica ac.	61
Figura 32 - Disposição das placas no porta substrato.	62
Figura 33 - Foto do porta substratos após deposição, onde estão indicadas as linhas e colunas usadas para referenciar cada amostra.	64
Figura 34 - Difratoogramas de raios-X do filme A5 e da amostra supercondutora.	65
Figura 35 - Difratoogramas de raios-X do filme B5 e da amostra supercondutora.	66
Figura 36 - Difratoogramas de raios-X do filme C5 e da amostra supercondutora.	67
Figura 37 - Difratoogramas de raios-X do filme D4 e da amostra supercondutora.	69

Figura 38 - Imagem de microscopia do filme A5 com ampliação de 300 vezes.	70
Figura 39 - Imagem de microscopia do filme A5 com ampliação de 1000 vezes.	71
Figura 40 - Imagem de microscopia do filme A5 com ampliação de 1500 vezes.	72
Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura do filme B5 com ampliação de 200 vezes.	73
Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura do filme B5 com ampliação de 600 vezes.	73
Figura 43 - Microscopia eletrônica de varredura do filme B5 com ampliação de 1.000 vezes.	74
Figura 44 - Corte transversal do filme B5.	75
Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura do filme C5 com ampliação de 500 vezes.	76
Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura do filme C5 com ampliação de 1.500 vezes.	77
Figura 47 - Imagem de microscopia do filme D4 com ampliação de 500 vezes.	78
Figura 48 - Imagem de microscopia do filme D4 com ampliação de 1200 vezes.	79
Figura 49 - Resistência em função da temperatura do filme A5.	80
Figura 50 - Resistividade elétrica em função da temperatura do filme B5.	81
Figura 51 - Derivada da resistividade elétrica do filme B5 em função da temperatura.	82
Figura 52 - Resistividade elétrica em função da temperatura do filme C5.	83
Figura 53 - Derivada da resistividade elétrica do filme C5 em função da temperatura.	83
Figura 54 - Resistência elétrica em função da temperatura do filme D4.	84

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1: Corrente crítica em função do campo magnético para amostras tratadas termicamente a 350°C [11].....30
- Tabela 2: Peso molar e fatores multiplicativos necessários para encontrar a massa desejada do supercondutor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$53
- Tabela 3: Comparação entre as temperaturas crítica, largura de transição e densidade de corrente da amostra supercondutora e dos filmes.....85

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 <i>FENOMENOS DA SUPERCONDUTIVIDADE</i>	15
1.2 <i>PROPRIEDADES MAGNÉTICAS</i>	16
1.2.1 Campo magnético crítico e corrente crítica	16
1.2.2 Efeito Meissner	18
1.2.3 Supercondutor do Tipo I e Tipo II	19
1.2.4 Equação de London	21
1.2.5 Profundidade de Penetração	22
1.2.6 Teoria BCS e pares de Cooper	23
1.2.7 Efeito Josephson	24
1.2.8 Corrente Persistente	24
1.3 <i>APLICAÇÕES DA SUPERCONDUTIVIDADE</i>	25
1.3.1 Armazenamento de energia	26
1.3.2 Transmissão de energia elétrica	26
1.3.3 Motores	27
1.3.4 MAGLEV	27
1.3.5 SQUIDS	27
1.3.6 Limitadores de corrente	29
1.4 <i>ESTADO DA ARTE</i>	30
1.5 <i>OBJETIVO</i>	32

2	TECNICAS EXPERIMENTAIS	33
2.1	<i>O QUE É PLASMA</i>	33
2.1.1	Tochas de plasmas	33
2.1.2	Plasma spray	34
2.2	<i>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</i>	39
2.2.1	Raios-X	39
2.2.1.1	Contínuo	39
2.2.1.2	Discreto	40
2.2.1.3	Método do Pó	40
2.2.1.4	Equipamento Utilizado	41
2.2.2	MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura)	42
2.2.2.1	EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)	44
2.2.2.2	Equipamento Utilizado	44
2.2.3	Resistividade elétrica AC	45
2.2.4	Metalização	49
3	PREPARAÇÃO DE AMOSTRA	51
3.1	<i>PREPARAÇÃO DO SUPERCONDUTOR $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$</i>	51
3.1.1	Precursores	51
3.1.2	Mistura dos precursores	52
3.1.3	Calcinação	54
3.1.4	Síntese	55
3.1.5	Oxigenação	56
3.2	<i>CARACTERIZAÇÃO DO SUPERCONDUTOR $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$</i>	57
3.2.1	Difração de Raios-X	57

3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	58
3.2.3	Resistividade elétrica ac	60
3.3	DEPOSIÇÃO A PLASMA	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	65
4.1.1	Filme A5	65
4.1.2	Filme B5	66
4.1.3	Filme C5	67
4.1.4	Filme D4	68
4.2	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA	69
4.2.1	Filme A5	70
4.2.2	Filme B5	72
4.2.3	Filme C5	76
4.2.4	Filme D4	77
4.3	RESISTIVIDADE AC A QUATRO PONTAS	79
4.3.1	Filme A5	80
4.3.2	Filme B5	81
4.3.3	Filme C5	82
4.3.4	Filme D4	84
5	CONCLUSÕES	86
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
6	REFERÊNCIAS	88

1 INTRODUÇÃO

1.1 FENOMENOS DA SUPERCONDUTIVIDADE

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez em 1911, em Leiden, na Holanda, por Heike Kamerling Onnes. Onnes observou que em temperaturas próximas a 4,2 K a resistência elétrica do mercúrio caía subitamente a zero. Em 1913 as mesmas características foram observadas para o chumbo a 7,2 K. Onnes percebeu ainda que, quando se aplicava um campo magnético H maior que um certo campo magnético crítico H_c , o material não apresentava o estado supercondutor. Também foi observado por ele que existia uma determinada densidade de corrente J_c , acima da qual o material transicionava do estado supercondutor para o estado normal. Dessa forma, a supercondutividade pode ser destruída por qualquer um dos fatores chamados parâmetros críticos: temperatura crítica (T_c), campo crítico (H_c) ou densidade de corrente crítica (J_c). Na Figura 1 pode-se observar o diagrama tridimensional que relaciona esses três parâmetros.

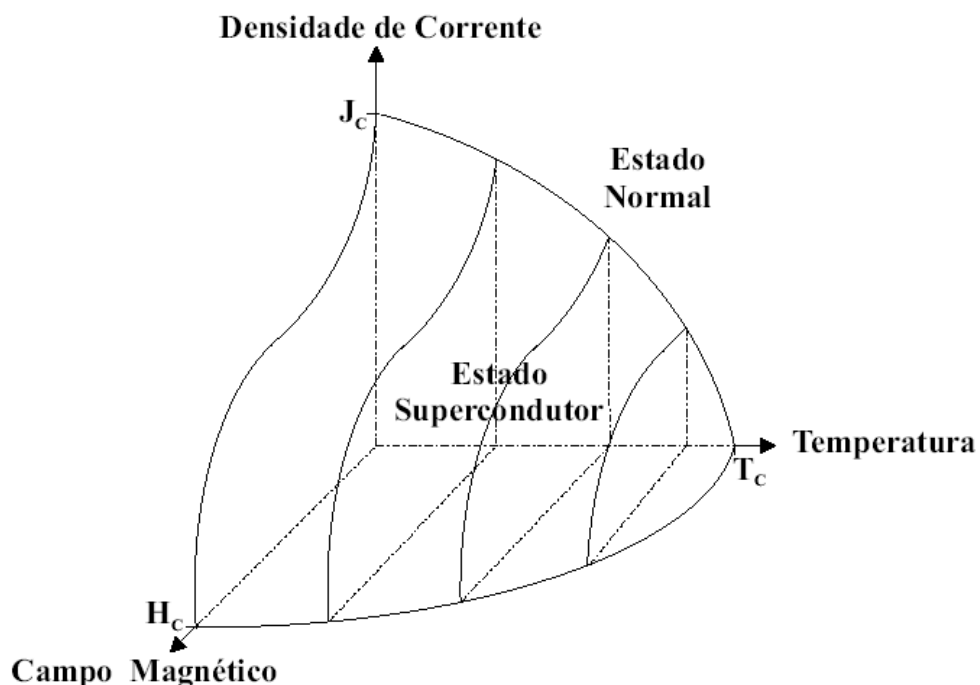


Figura 1 - Diagrama tridimensional relacionando Densidade de Corrente, Campo Magnético e Temperatura para um supercondutor metálico puro.

Quando um determinado metal ou liga é resfriado, sua resistividade elétrica torna-se muito próxima à zero [1]. Isso ocorre porque a resistência de um material está diretamente relacionada às propriedades da rede de átomos que a compõe. Esta resistência pode ser avaliada como a “dificuldade” encontrada pelos elétrons de condução para atravessar o material. Considerando-se um metal com estrutura cristalina bem definida, com seus átomos localizados em posições fixas, o elétron atravessará o material sem perda de momento na sua direção inicial, entretanto, a falta de periodicidade do cristal provocará desvios nessa trajetória, aparecendo assim, alguma resistência no material. Essa falta de periodicidade pode ser provocada efetivamente por dois fatores: temperatura acima do zero absoluto, que provoca vibrações entorno da posição de equilíbrio e a presença de átomos estranhos a estrutura ou qualquer outro defeito distribuído aleatoriamente [2].

1.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

1.2.1 Campo magnético crítico e corrente crítica

A propriedade mais conhecida da supercondutividade é a ausência de resistência elétrica em temperaturas inferiores a T_c , quando o sistema é percorrido por uma corrente contínua. Ao aplicar um campo magnético externo sobre o sistema, a temperatura crítica tende a diminuir. Se o campo aplicado sobre o supercondutor for suficientemente intenso, a amostra transicionará para o estado normal, com resistividade diferente de zero, em qualquer temperatura. O módulo do campo magnético crítico depende tanto do material como da temperatura. Uma boa aproximação pode ser dada pela equação:

$$H_c = H_0[1 - (T/T_c)^2], \quad (1)$$

onde H_c é o campo crítico, T a temperatura absoluta, T_c a temperatura crítica e H_0 campo crítico para temperatura absoluta zero. A curva do campo crítico em função da temperatura para alguns supercondutores pode ser vista na Figura 2.

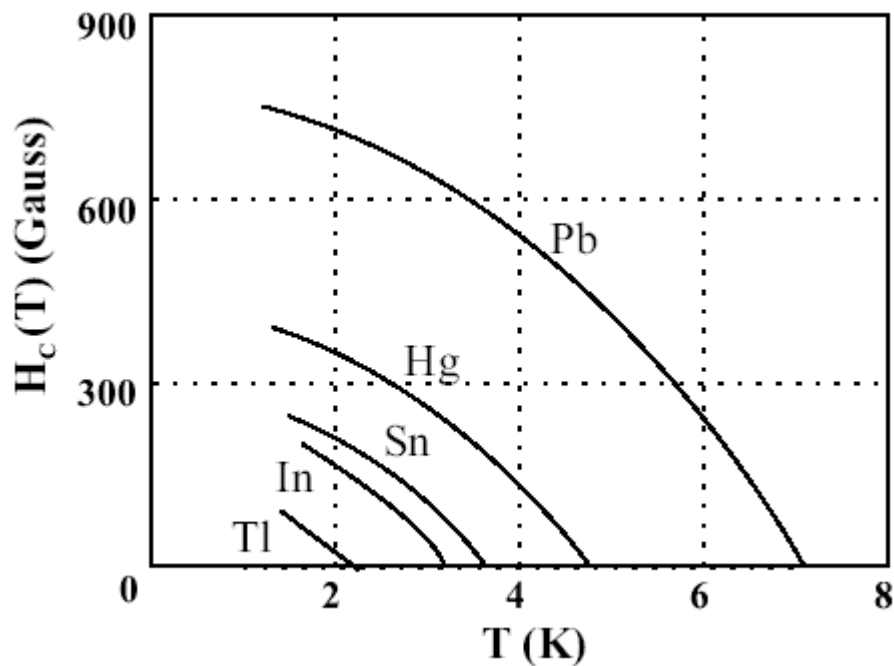


Figura 2 - Curva que determina o início do campo crítico $H_c(T)$ em função da temperatura para diversos supercondutores.

O estado supercondutor também pode ser destruído quando a amostra é percorrida por uma corrente (contínua) superior a um determinado valor crítico. Nos elementos supercondutores, o valor crítico para esta corrente está relacionado ao valor do campo magnético gerado pela própria corrente na superfície da amostra.

Se um supercondutor for submetido a uma corrente alternada de alta frequência, ocorrerá dissipação de energia, ou seja, o material apresentará certa resistividade mesmo abaixo da temperatura crítica. Em particular, se a corrente alternada exceder o limite $f_c = \Delta/h$, onde Δ é a energia do estado supercondutor e h é a constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s), a resistividade não sofrerá nenhuma diminuição em T_c e o sistema mostrará um comportamento elétrico normal, independente do valor da corrente aplicada. A frequência f_c em geral situa-se na região correspondente ao infravermelho no espectro eletromagnético.

1.2.2 Efeito Meissner

Meissner e Ochsenfeld verificaram que, quando um supercondutor é resfriado em um campo magnético, até a temperatura inferior a temperatura de transição, as linhas de indução magnética B são expulsas do corpo, ou seja, não possui campo magnético no interior do supercondutor [1]. Esta propriedade mostra que, se a transição ocorrer na presença de um campo magnético, serão induzidas supercorrentes superficiais na amostra que cancelarão exatamente a indução magnética B no interior, ver Figura 3a.

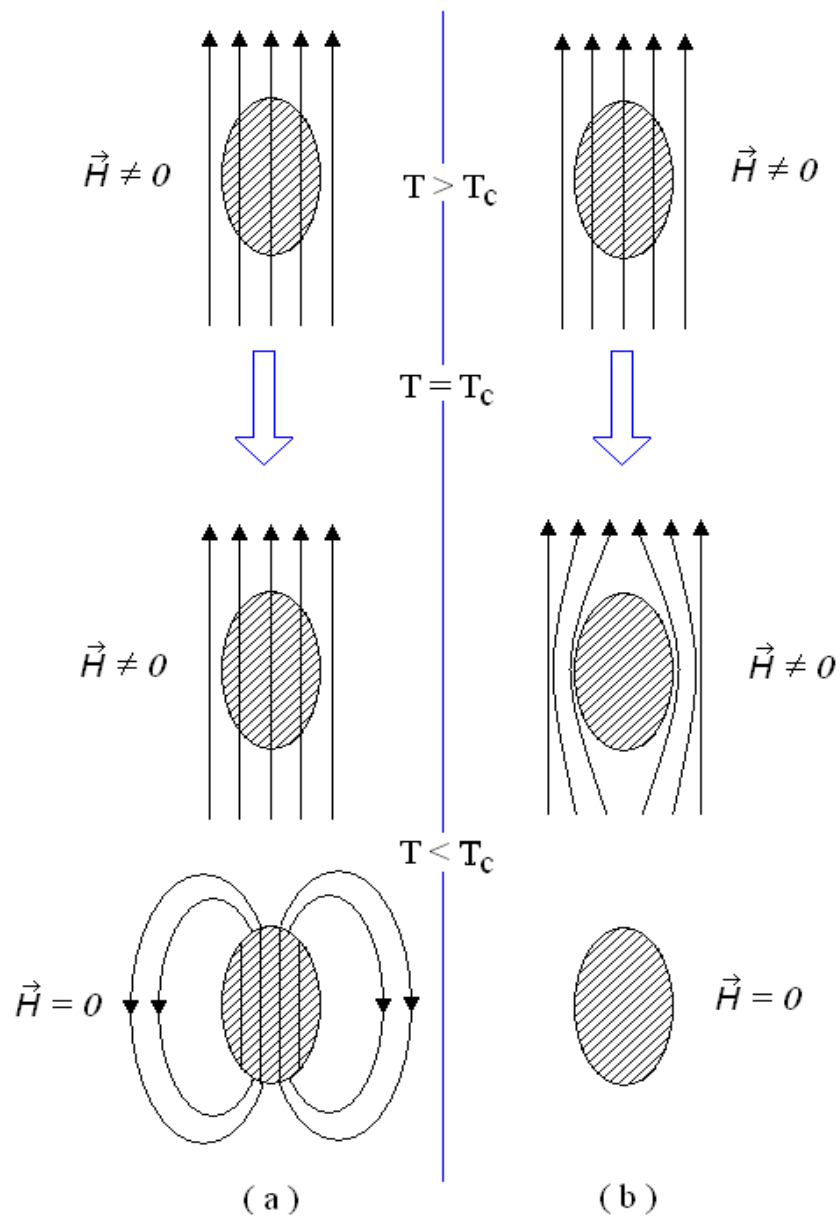


Figura 3 - Comportamento de um (a) hipotético condutor normal perfeito que obedece à lei de indução de Faraday comparado ao (b) efeito Meissner em um supercondutor.

O mesmo não ocorre em um hipotético condutor normal perfeito. Quando se aplica um campo magnético externo e reduz sua temperatura, o fluxo magnético permanece no interior da amostra. Quando o campo externo é eliminado, surge uma corrente induzida permanente que cria um fluxo magnético interno igual ao campo magnético externo aplicado.

1.2.3 Supercondutor do Tipo I e Tipo II

Os supercondutores são divididos em dois grupos, os supercondutores do tipo I e os supercondutores do tipo II. Os supercondutores do tipo I são metais puros, que apresenta transição abrupta ao estado normal (Figura 4a), com baixos valores de H_c e T_c . Com isso sem muita aplicação prática. Os supercondutores do tipo II, a princípio ligas metálicas, e a partir de 1986 cupratos com alto valor de temperatura crítica, apresentam dois valores de campo crítico, H_{c1} e H_{c2} (Figura 4b). Campos inferiores a H_{c1} são completamente expulsos da amostra, e esta região é conhecida como estado Meissner. Entre H_{c1} e H_{c2} os campos são parcialmente expulsos, mas a amostra mantém as características elétricas supercondutoras. Esta região é denominado de estado *misto* ou estado de *vórtices*. Quando o campo aplicado ultrapassa H_{c2} a amostra volta ao estado normal, perdendo assim todas as propriedades da supercondutividade. O campo crítico H_{c2} pode ser até 100 vezes maior que H_{c1} .

Na Figura 5, pode ser observado o comportamento da variação do campo crítico em função da temperatura, e a localização dos estados Meissner, Misto e Normal. No estado misto, o sistema se organiza de modo que a amostra fica subdividida em região normal e região supercondutora. As regiões normais são formadas por finos filamentos embebidos na matriz supercondutora, os quais atravessam a amostra de um lado a outro. Através destes filamentos, que se distribuem segundo um arranjo ordenado, passa o fluxo magnético [3].

Os supercondutores do tipo II têm maior aplicação tecnológica por possuírem elevados valores de H_{c2} e T_c muito mais elevados.

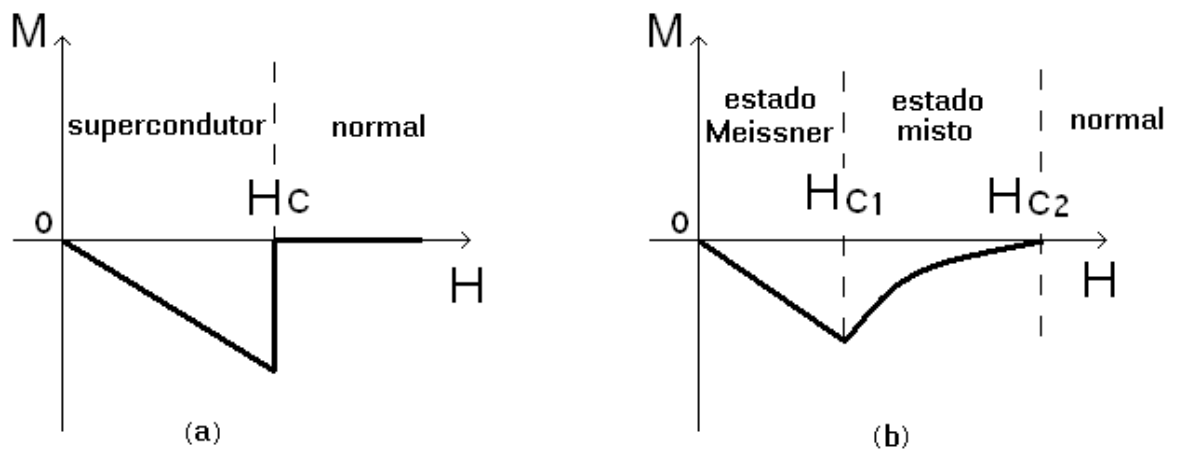


Figura 4 - Comportamento da Magnetização M em função da indução magnética aplicada em $B_a = \mu_0 H$ supercondutores (a) do tipo I e (b) do tipo II.

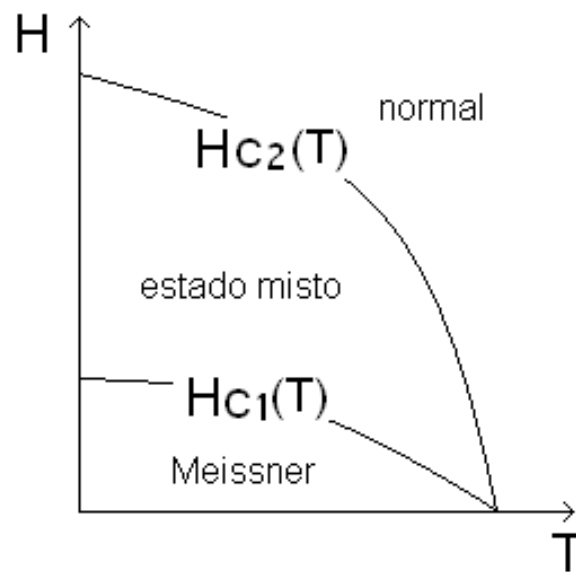


Figura 5 - Diagrama de fases, mostrando as linhas críticas $H_{C1}(T)$ e $H_{C2}(T)$ que delimitam os estados Meissner, misto e normal de um supercondutor do tipo II.

1.2.4 Equação de London

Para tentar descrever a supercondutividade, F. London e H. London estudaram as propriedades magnéticas dos supercondutores incorporando essas propriedades numa descrição eletromagnética baseada nas equações de Maxwell usuais, complementadas por algumas condições específicas válidas para supercondutores [4]. Quando um campo elétrico é aplicado a um condutor perfeito (não num supercondutor), os portadores de carga são acelerados livremente pela força produzida pelo campo elétrico, já que eles não têm qualquer impedimento ao movimento. Assim, os portadores se moverão de acordo com a equação:

$$m_p \dot{\vec{v}} = q\vec{E}, \quad (2)$$

onde m_p é a massa do portador de carga e $\dot{\vec{v}}$ é a aceleração. Porém, se v for a velocidade média dos portadores de carga e houver n portadores de carga por unidade de volume, a densidade de corrente será $\vec{J} = nq\vec{v}$. Desta forma

$$\dot{\vec{J}} = \left(\frac{q^2}{m_p} \right) \vec{E}, \quad (3)$$

onde $\dot{\vec{J}} = d\vec{J}/dt$. Tomado o rotacional dessa equação e usando $\nabla \times \vec{E} = -\partial\vec{B}/\partial t$, obtém-se;

$$\nabla \times \dot{\vec{J}} = - \left(\frac{q^2}{m_p} \right) \dot{\vec{B}}. \quad (4)$$

Supondo que os campos variam lentamente e usando $\nabla \times \dot{\vec{H}} = \dot{\vec{J}}$ para eliminar $\dot{\vec{J}}$, temos:

$$\nabla \times \left(\nabla \times \dot{\vec{H}} \right) = - \left(\frac{q^2}{m_p} \right) \dot{\vec{B}}. \quad (5)$$

E ainda que, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ e usando a definição do laplaciano $\nabla \times (\nabla \times \vec{F}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{F}) - \nabla^2 \vec{F}$ de um vetor (com $\nabla \cdot \vec{B} = 0$), é obtido:

$$\nabla^2 \vec{B} = (\mu_0 n q^2 / m_p) \vec{B}. \quad (6)$$

Considerando que um supercondutor semi-infinito posicionado no lado positivo do eixo-x, como mostra a Figura 6. Se H for o campo externo na interface do plano, paralelo ao supercondutor, então o campo no interior da amostra será:

$$B(x) = H e^{-x/\lambda},$$

onde λ é a profundidade de penetração.

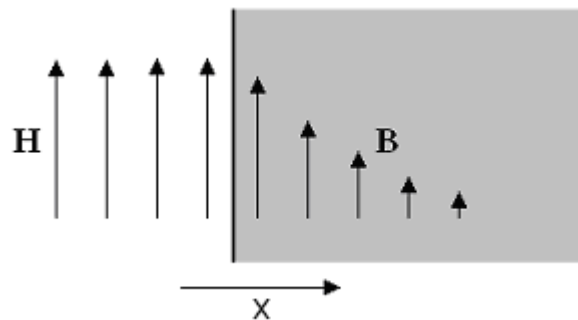


Figura 6 - Penetração de um campo magnético aplicado em um supercondutor semi-infinito.

1.2.5 Profundidade de Penetração

A profundidade de penetração define a espessura da camada superficial em que o campo magnético se anula ao penetrar na amostra supercondutora.

De acordo com Meissner, ao aplicarmos um campo magnético fraco a um supercondutor, esse campo será totalmente expelido do interior da amostra. Essa expulsão do campo se deve a presença de correntes superficiais na amostra, que cancelam exatamente a indução magnética B no seu interior. A indução magnética B decai exponencialmente conforme penetra na amostra segundo a lei:

$$B = B_0 e^{-x/\lambda}, \quad (7)$$

em que B_0 é a magnitude da indução magnética na superfície do supercondutor, λ é a profundidade de penetração e x denota a dimensão espacial perpendicular a superfície da amostra.

A profundidade de penetração de London pode ser escrita como:

$$\lambda = \sqrt{m_p / \mu_0 n q^2} \quad (8)$$

Nos supercondutores do tipo II, λ é da ordem de 100 nm.

1.2.6 Teoria BCS e pares de Cooper

Contrário ao caso do estado normal, no estado supercondutor os elétrons não podem ser tratados como partículas individuais. Basicamente na teoria microscópica da supercondutividade, os elétrons mais energéticos da distribuição atraem-se mutuamente e organizam-se em pares de partículas. No vácuo, dois elétrons interagem apenas de forma repulsiva, devido à interação coulombiana. No entanto, um processo de interação efetivamente atrativa pode ocorrer no interior de um cristal. Um elétron que passa através da rede cristalina provoca uma deformação local na mesma, atraindo assim os íons positivos que formam a rede. A velocidade típica do elétron é superior a velocidade de relaxação da rede, por isso a rede acompanha com certo atraso a passagem do elétron e forma acúmulo de carga positiva por onde passou. Esse acúmulo atrai um segundo elétron de spin contrário provocando uma fraca interação entre as partículas. Em baixas temperaturas, a vibração da rede é minimizada e a fraca atração pode produzir um par de elétrons ligados. Essa quase molécula eletrônica recebe o nome de *par de Cooper*, em homenagem a Leon Cooper.

1.2.7 Efeito Josephson

As principais aplicações dos supercondutores em dispositivos eletrônicos são baseadas no efeito Josephson. Este efeito consiste no tunelamento de pares de Cooper através de uma fina barreira colocada entre dois eletrodos supercondutores.

Entre os efeitos de tunelamento dos pares estão os seguintes:

Efeito Josephson contínuo, onde uma corrente contínua atravessa a junção na ausência de campos elétricos e magnéticos.

Efeito Josephson alternado, onde uma tensão aplicada aos dois pontos da junção faz com que a corrente alternada atravesse a junção. Uma corrente alternada aplicada, juntamente com uma contínua pode fazer com que uma corrente contínua atravesse a junção.

Interferência quântica macroscópica de longo alcance. Um campo magnético constante aplicado a um circuito supercondutor com duas junções faz com que a supercorrente máxima exiba efeitos de interferência que depende da intensidade do campo.

1.2.8 Corrente Persistente

A Figura 7 mostra um anel supercondutor. Considerando que inicialmente o anel se encontra no estado normal, $T > T_C$, um fluxo magnético atravessa o corpo supercondutor e o espaço vazio dentro do anel. Quando a temperatura fica inferior a T_C , o anel se torna supercondutor e devido ao efeito Meissner, que expulsa as linhas de campo da região maciça do anel, faz com que a indução magnética seja nula na parte maciça do mesmo, no entanto ainda existira fluxo magnético no espaço vazio dentro do anel. Já quando o campo externo é cessado, pela lei de Lenz o anel tende a fazer com que o fluxo no interior dele permaneça. Como não há resistência no anel, a corrente permanece inalterada.

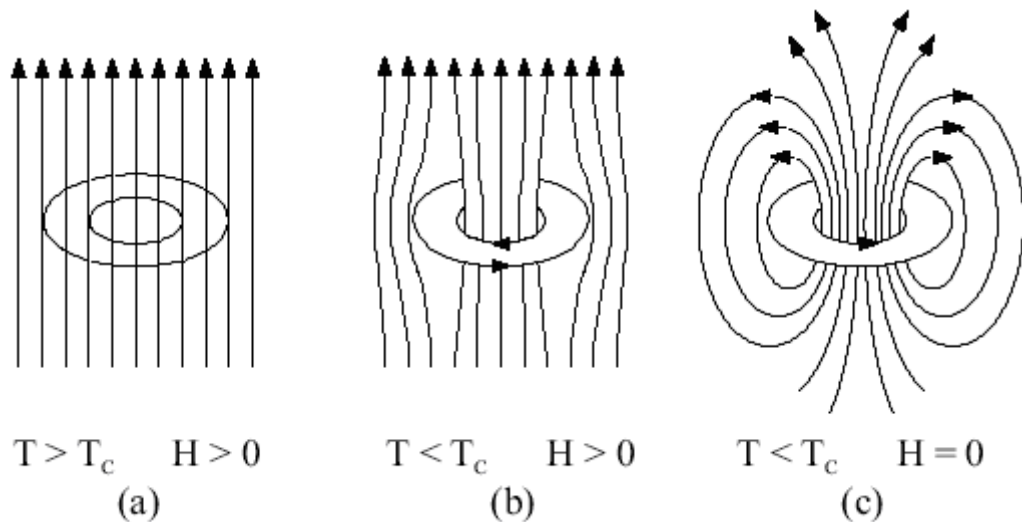


Figura 7- (a) Anel supercondutor no estado normal, (b) anel supercondutor expulsando o campo na parte maciça pelo efeito Meissner, (c) corrente persistente mantendo o fluxo no interior do anel quando campo externo é cessado.

A produção de uma corrente persistente em um anel ou bobina supercondutora é uma técnica muito importante para aplicação prática da supercondutividade. Uma das aplicações mais importantes para a corrente persistente consiste no armazenamento de energia elétrica. Detalhes sobre esta aplicação serão dados a seguir.

1.3 APLICAÇÕES DA SUPERCONDUTIVIDADE

Os supercondutores são materiais muito interessantes para uso em várias aplicações devido às suas propriedades peculiares. A maioria das suas aplicações se vale da resistividade nula, que em alguns aparelhos elétricos é sinônimo de eficiência máxima, como é o caso dos geradores de eletricidade e dos cabos de transmissão, que não têm perda de energia elétrica por calor. Outras aplicações se valem dos altos campos magnéticos que podem ser obtidos eficientemente com magnetos supercondutores. Os aparelhos de ressonância magnética, por exemplo, assim como os trens flutuantes (Maglev) e alguns aparelhos utilizados no estudo de matérias utilizam estes campos. As outras aplicações mais comuns se valem do efeito Meissner [5].

1.3.1 Armazenamento de energia

O armazenamento de energia eletromagnética em sistemas constituídos por magnetos supercondutores é uma aplicação em pleno desenvolvimento tecnológico. O conceito de SMES (*superconducting magnetic energy storage* – armazenamento de energia magnética por supercondutividade) baseia-se no fato de que um campo magnético estático é um excelente reservatório de energia. O armazenamento da energia elétrica na forma eletromagnética é vantajosa, pois não é necessário convertê-la em outro tipo de energia e a eficiência pode atingir valores muito próximos do ideal. E, além disso, trata-se de um sistema limpo, rápido e flexível. O tempo de decaimento de uma corrente persistente que circula em uma bobina supercondutora é maior que 100 mil anos, conforme Tinkham [6] em medidas realizadas por ressonância magnética.

1.3.2 Transmissão de energia elétrica

Uma das aplicações teoricamente mais diretas da supercondutividade seria a transmissão de energia elétrica das estações geradoras aos centros consumidores. Em geral essa transmissão é feita por milhares de quilômetros, gerando assim perdas consideráveis em condutores metálicos normais. O uso cabos supercondutores reduziria drasticamente essas perdas. Entretanto, o uso de fios supercondutores para esses fins está longe de ser economicamente viável devido ao alto custo e a dificuldade técnica de se refrigerar vários quilômetros de cabos supercondutores a temperaturas criogênicas. Atualmente o sistema é mais viável para pequenas linhas subterrâneas, em cidades históricas em que se aumenta a capacidade de transmissão sem ocupar novos espaços.

1.3.3 Motores

O uso de bobinas supercondutoras no estator e na armadura de motores elétricos de corrente contínua produz uma grande redução de peso e um aumento de potência (em relação aos motores com bobinas condutoras normais) [7]. O uso de cerâmicas supercondutoras possibilitou a produção de um motor de 36,5 MW pesando apenas 70 toneladas. Um motor com as mesmas especificações, fabricado com material condutor normal pesa em média 400 toneladas e ocupa o dobro do volume. Esses tipos de motores podem ser bem empregados especialmente em submarinos por ocuparem pouco espaço e não produzir lixo radioativo, no caso de submarinos nucleares.

1.3.4 MAGLEV

Uma das aplicações mais conhecidas do uso de supercondutores se encontra no trem MAGLEV (sigla para *magnetic levitation* – levitação magnética). O trem desloca-se sem contato com os trilhos por levitação magnética. O princípio está baseado na repulsão entre solenóides supercondutores localizados dentro do trem e campos magnéticos gerados por correntes de Foucault induzidas no trilho, que é constituído de metal normal. Eletroímãs supercondutores também são usados no sistema de guia, estabilidade e propulsão do trem.

Um protótipo do trem MAGLEV está em operação desde dezembro de 2003 no Japão, onde liga o aeroporto internacional de Shanghai ao centro financeiro em Lujiazui, num percurso de quase 30 km, no tempo de 8 minutos e velocidade de 430 km/h.

1.3.5 SQUIDS

A mais importante aplicação das junções Josephson é realizada num dispositivo denominado SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device* – dispositivo supercondutor de interferência quântica). O termo SQUID se aplica a dispositivos constituídos de um anel supercondutor e uma junção Josephson. Esse sistema é

extremamente sensível ao fluxo magnético que atravessa a área delimitada pelo anel, pois a corrente passando através de uma junção Josephson na presença de um campo magnético externamente aplicado é modulada com período de um quantum de fluxo magnético. Num SQUID de duas junções, a corrente crítica oscila em função do fluxo magnético, φ , que atravessa a área delimitada pelo anel supercondutor de acordo com a equação

$$i_0 = i_0(0) \left| \cos \left(\frac{\pi \varphi}{\varphi_0} \right) \right| \quad (9)$$

em que $i_0(0)$ representa a corrente crítica das junções (supostamente idênticas) na ausência de campo, φ é o fluxo magnético e φ_0 é um quantum de fluxo magnético dado por $\varphi_0 = h/2e$, onde h é a constante de Planck e e a carga do elétron [3]. Um desenho esquemático do SQUID pode ser visto na Figura 8.

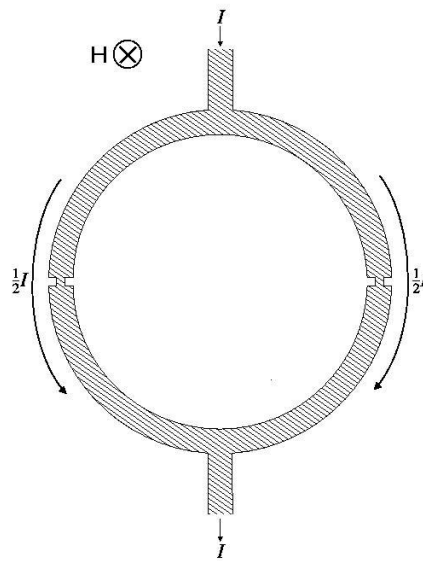


Figura 8 - Desenho esquemático de um SQUID formado por duas junções Josephson.

Os SQUIDS são usados em magnetômetros muito sensíveis, empregados em laboratórios de pesquisa, em equipamentos de prospecção geológica, em metrologia, em equipamentos para diagnósticos médicos entre outros.

1.3.6 Limitadores de corrente

Em 1964 Buck sugeriu um limitador de corrente conhecido como criotron. O desenho esquemático se encontra na Figura 9.

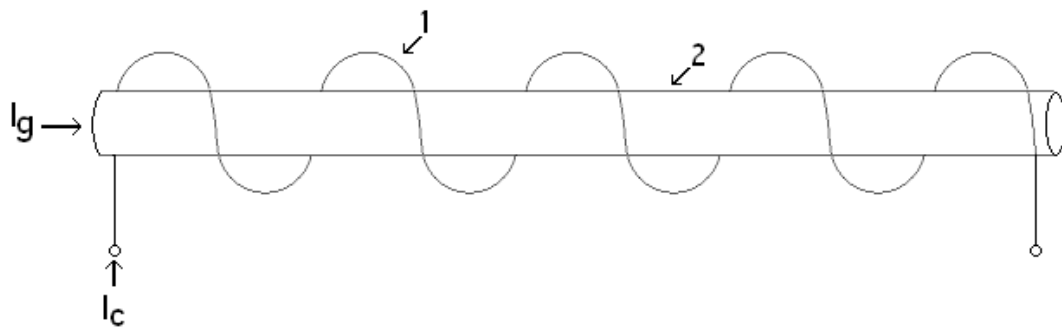


Figura 9 - Esquema de um criotron. 1-Bobina supercondutora com elevado valor de campo crítico. 2-Fio supercondutor com baixo valor de campo crítico.

A bobina supercondutora (1) indicada na Figura 9 possui um valor de campo crítico superior ao do fio supercondutora (2). Assim, quando a corrente I_c que circula pela bobina (1) produz um campo magnético superior ao campo crítico do fio (2), esse fio transiciona para o estado normal limitando assim a corrente I_g que passa por ele.

Outro exemplo muito simples de limitador de corrente seria a utilização de uma amostra supercondutora imersa em um líquido refrigerante ligada a cabos condutores metálicos. No caso de um curto circuito do lado da carga, o supercondutor transicionaria ao estado normal, assim limitando a corrente de curto circuito. Depois de solucionado o problema, o material transicionaria novamente ao estado supercondutor sem a necessidade de interferência humana ou mecânica, como ocorreria no caso de utilização de disjuntores e chaves elétricas.

Uma variação deste procedimento utilizando as técnicas de deposição por plasma spray é a deposição de um filme supercondutor na forma de espiral sobre um cilindro metálico. O limitador desta forma diminuirá o gasto com material, melhorando a rigidez, uma vez que, quem suportará a tensão mecânica será o cilindro e da mesma forma conduzindo uma alta densidade de corrente elétrica.

1.4 ESTADO DA ARTE

Em 1986, Karl Alex Muller e Georg Bednorz [8], então pesquisadores da IBM na Suíça, descobriram a supercondutividade em um composto contendo lantânio, bário, cobre e oxigênio ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$). Esse composto tornava-se supercondutor à temperatura próxima de 30K. No mesmo ano a substituição de bário por estrôncio aumentou em 10K a temperatura crítica do composto. Em 1987 Muller e Bernardz receberam o Nobel relacionado à supercondutividade. Essas descobertas motivaram os pesquisadores da área, que em poucos anos conduziram a descoberta de vários outros cupratos supercondutores com temperaturas críticas mais elevadas. A descoberta do YBCO em 1987 pela equipe de C. W. Chu [9] foi uma das descobertas mais surpreendentes na pesquisa em supercondutividade. Esse composto se tornava supercondutor à temperatura de 92K, ou seja, temperatura superior à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, cujo valor é 77K, podendo ser alcançada com custos reduzidos.

Mesmo possuindo temperatura crítica muito próxima, a substituição do ítrio por samário modifica algumas das características do material como, por exemplo, a resistência mecânica [10], e a densidade de corrente crítica. Alguns valores de densidade de corrente em função do campo magnético para cada material podem ser vista na tabela 1.

Tabela 1: Corrente crítica em função do campo magnético para amostras tratadas termicamente a 350°C [11].

Campo (Oe)	Samário	Ítrio
H=0,0	$5,5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$	$2,5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$
H=1,0	$4,9 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$	$0,8 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$
H=2,0	$4,9 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$	$0,4 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$
H=3,0	$3,0 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$	$0,3 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$

Com a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, tem havido inúmeros esforços para a produção de filmes supercondutores com elevada T_C , os

quais podem ter importantes aplicações práticas. Vários métodos de fabricação de filmes em atmosfera aberta vêm sendo propostos e demonstrados. São alguns exemplos os métodos de derretimento de óxido, *quench* rápido, fundição em fita, pirólise por *spray*, pintura com tela e o método de plasma *spray*. O método com plasma *spray* é vantajoso por possuir uma alta taxa de formação de camadas, operar fora do vácuo, permite recobrir as mais diversas formas e em grande escala. Em 1988 Konaka, Sankawa, Matsuura, Higashi e Ishihara produziram uma fita supercondutora de YBaCuO com cerca 50 μm de espessura e uma corrente crítica de 6 A/m^2 na temperatura do nitrogênio líquido [12]. No mesmo ano foi publicado outro artigo que variava a temperatura do substrato, no caso Ni, em 100°C, 500°C e 600°C. Onde foi indicado 600°C como melhor temperatura para se obter bons resultados [13]. A aplicação de tratamentos térmicos após a deposição dos supercondutores foi utilizada por Suryanarayanan, onde foram feitas medidas de resistividade no filme depositado, no filme depositado e tratado à 900°C e no filme tratado à 1000°C. O resultado com transição mais abrupta, menor resistividade a temperatura ambiente e menor T_c foi o de 1000°C. Após estes tratamentos a amostras foram oxigenadas a 450°C [14]. Outra variação desta técnica é a utilização de camadas intermediárias. Utiliza-se a adição de camadas ligante (*bonde-layer*) para melhorar a adesão entre o precursor e o substrato, e camadas isolantes (*buffer-layer*), com o intuito de aumentar a temperatura de tratamento do filme, sem que haja a troca de íons entre filme e substrato [15]. A produção de filmes supercondutores de YBaCuO também foi realizada no laboratório de matérias carbonosas da UFES. Neste trabalho, o substrato foi jateado com areia para melhorar a adesão do filme e também não foi depositada a camada de isolamento [49]. O substrato foi aquecido inicialmente com jato de plasma até 900°C, que acabou gerando uma camada de óxido, que gerava um isolamento elétrico entre filme e substrato. A deposição em alta temperatura promoveu a ligação entre os depósitos sucessivos, o que permitiu dispensar o tratamento térmico final a 980°C.

Existe uma grande quantidade de artigos publicados sobre a produção de filmes espessos de YBCO utilizando a técnica de plasma *spray*. Pouco se sabe sobre a produção de filme espesso de SBCO por plasma *spray*, o que será estudado neste trabalho.

1.5 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é produzir um filme espesso supercondutor do tipo $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, utilizando a técnica de plasma spray, estudar suas características físicas e elétricas, utilizando as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e resistividade elétrica AC à quatro pontas, a fim de estabelecer notas de utilização do supercondutor em aplicações práticas como limitadores de corrente. Para isto também será produzido e caracterizado o supercondutor Sm123 no próprio laboratório.

2 TECNICAS EXPERIMENTAIS

2.1 O QUE É PLASMA

Em 1879, *Sir Willian Crookes*, afirmou que aplicando calor ao gás, suas moléculas separam-se em átomos individuais, que serão separados em elétrons e íons positivos, formando assim o quarto estado da matéria [17]. A sua classificação como quarto estado da matéria é justificada pelo fato de mais de 99% do universo visível estar no estado de plasma. Um exemplo típico de plasma é o sol, onde a temperatura em seu interior exceder 10^7K [18].

A definição preliminar do estado plasma está restrita ao plasma gasoso, que consiste da mistura de elétrons, íons, e partículas neutras. Algumas dessas partículas podem estar no estado excitado, podendo voltar ao estado fundamental pela emissão de fótons. O processo de emissão de fotos é ao menos parcialmente responsável pela luminosidade do plasma. As partículas positivas e negativas que compõem o plasma se equilibram, fazendo com que o plasma seja eletricamente neutro. Em contraste com o gás usual, o plasma é condutor elétrico devido à presença de cargas livres. Nesse fator, o plasma pode alcançar condutividade elétrica muito superior aos metais em temperatura ambiente [18].

2.1.1 Tochas de plasmas

As tochas de plasmas são equipamentos que utilizam o arco elétrico para converter energia elétrica em energia térmica. No arco elétrico livre, o processo de troca de calor entre o arco e o gás ambiente se dá por convecção natural, enquanto no arco elétrico confinado a troca é por convecção forçada, muito mais eficiente que a natural, dessa forma, nas tochas de plasmas o arco é confinado. Os princípios de operação destas tochas são basicamente os mesmos. Consiste na passagem de um gás através do arco elétrico confinado, dentro de um canal, onde as moléculas do gás recebem energia suficiente para serem ionizadas, gerando assim o plasma. Há

basicamente três métodos para ionizar um gás: ionização térmica, ionização de campo e ionização por bombardeamento de radiação de alta energia [19, 20].

Algumas das características da tocha de plasma são:

- *Alta temperatura;
- *Alta eficiência de conversão de energia elétrica em térmica;
- *Utilização de gás;
- *Alta densidade de potência;
- *Alta condutividade térmica do fluxo de plasma [17].

Uma tocha de plasma é basicamente composta pelos seguintes elementos:

- *Eletrodos: catodo e anodo;
- *Tubo para passagem de gás, geralmente anodo;
- *Câmara de entrada de gás;
- *Sistema de refrigeração dos eletrodos [21].

2.1.2 Plasma spray

O plasma spray é basicamente uma técnica de deposição para substâncias metálicas ou cerâmicas, que utiliza tochas de plasmas para fundir o material e projetá-lo sobre uma superfície a fim de produzir uma deposição rápida, com grandes dimensões, de baixo custo e agregar novas propriedades ao material base. O desenho esquemático da tocha de plasma montada no laboratório de plasma térmico da UFES pode ser visto na Figura 10. O substrato geralmente sofre acabamento superficial por jateamento com areia, alumina ou limalha de ferro, para aumentar a rugosidade e conseqüentemente melhorar a aderência do revestimento. O precursor, metálico ou não-metálico, pode assumir a forma de vareta, arame ou pó, de acordo com a aplicação. Os materiais na forma de pó são preparados para ter diâmetro em torno de 70 μm , para que todo o grão consiga ser fundido durante a curta exposição ao plasma. Esse pó é injetado com a ajuda de um gás de arraste, na saída do anodo da tocha de plasma. Durante sua rápida permanência dentro do jato de plasma é fundido, ao mesmo tempo em que é arremessado sobre a superfície a ser recoberta, o substrato. No processo tradicional de deposição, são formadas

lamelas que se aderem às irregularidades das superfícies, sem que haja fusão com o material depositado, pois o tempo de solidificação é inferior a um milissegundo. Dessa forma a deposição se constitui de uma série de lamelas, partículas não fundidas, óxidos e cavidades vazias no caso de deposição atmosférica, intertravados pelas irregularidades. A representação de uma deposição típica pode ser vista na Figura 11 [18, 22].

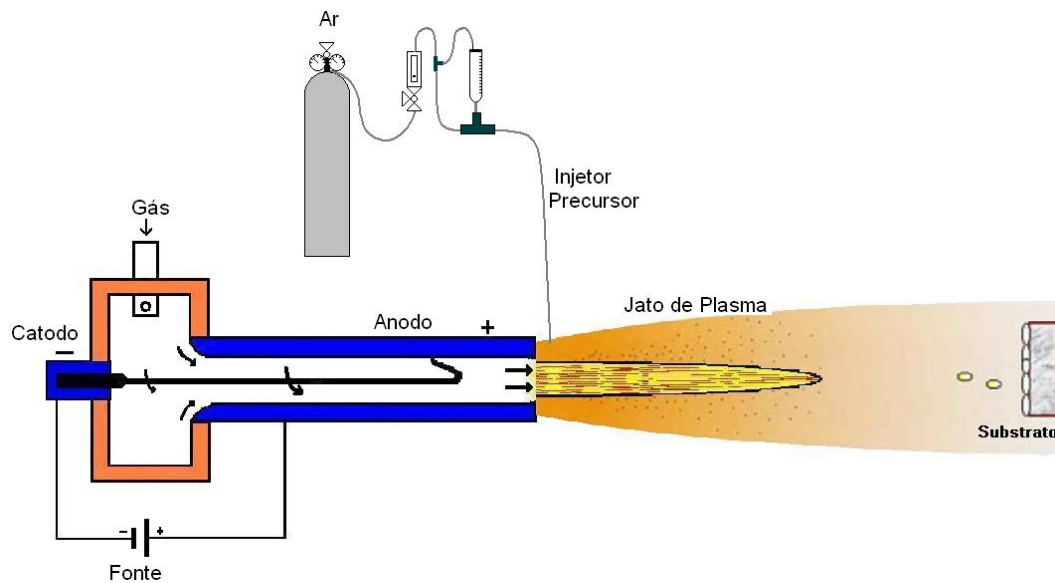


Figura 10 - Esquema da tocha de plasma usada para deposição de supercondutor.

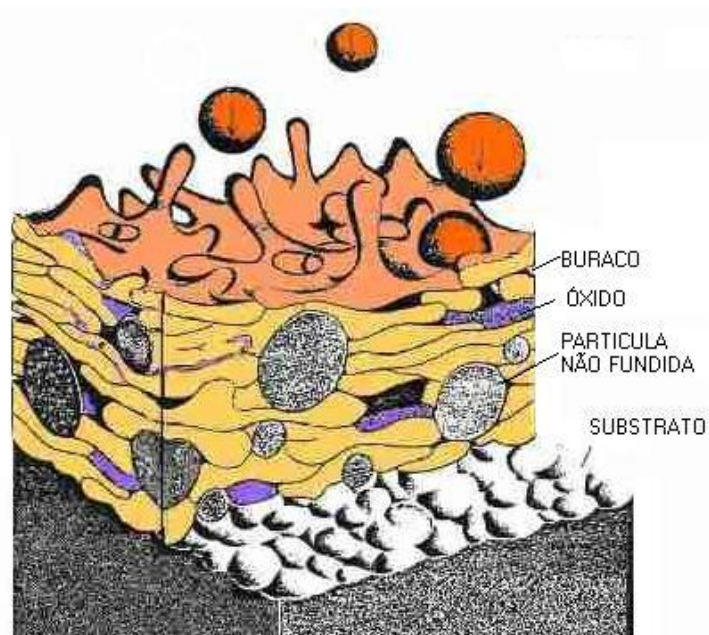


Figura 11 - Esquema de deposição onde são mostradas as partículas na forma plástica chegando, regiões de buraco, óxido, partículas não fundidas e o substrato.

Devido às superfícies das lamelas, normalmente serem óxidos, este tipo de deposição torna o revestimento um ótimo isolante térmico e um péssimo condutor de corrente elétrica. Outra característica de resfriamento rápido é que após a colisão e achatamento da partícula, que estava a uma temperatura muito superior a do substrato, a solidificação começa pelas bordas em direção ao centro do *splat*. Como a parte externa não pode mais mudar sua forma, a parte central afina devido ao processo da dilatação linear, gerando tensões e trincas na parte central. Para evitar este efeito é comum aquecer o substrato à temperaturas em torno de 300°C para que a solidificação seja mais lenta e evitando as trincas. Este tipo de deposição é conhecido como regime A. Outro fator importante na deposição é que o coeficiente de dilatação linear, do material a ser depositado, seja próximo a do substrato, desta forma não havendo trinca nem descolamento do filme durante o resfriamento.

Quando se deseja uma conexão química ou fixação entre os *splats*, usa-se o regime B. Neste regime usa-se uma temperatura de substrato superior. Inicialmente, aquece-se o substrato, com o próprio jato de plasma, até temperaturas próximas ao ponto de fusão do material a ser depositado. A seguir inicia-se a deposição. Com uma temperatura maior no substrato o tempo de solidificação de cada *splat* aumenta muito, a ponto de ainda estar líquido quando atingido por partículas subseqüentes. Dessa forma os novos *splats* conseguem se ligar quimicamente aos já depositados, chegando a desaparecer os limites entre eles. Assim, quando se deseja um bom contato elétrico entre as partículas, este método pode ser usado. Com um cuidado mais rigoroso quanto ao coeficiente de dilatação linear, pois ao fim da deposição haverá a contração devido ao resfriamento dos materiais e qualquer diferença coeficiente de dilatação provocará trincas e até mesmo o descolamento do filme.

Quando se deseja obter conectividade elétrica para os filmes depositados no regime A, deve-se fazer um tratamento térmico, na peça, após a deposição. Os tratamentos térmicos são feitos a temperatura de síntese do material depositado e podem durar horas. Dependendo dos materiais (substrato e filme), pode haver difusão atômica entre os dois materiais comprometendo a qualidade do filme depositado. No caso dos materiais supercondutores, este tratamento contamina o filme, destruindo a fase supercondutora. Para evitar a difusão entre filme e substrato, no regime A, se deposita uma cada intermediária, conhecida como *bufer layer*, camada isolante, que fica entre o filme e o substrato para que não haja reação entre eles quando submetidos a altas temperaturas. Estes materiais, normalmente não possuem uma

grande afinidade para se ligar ao substrato, assim, se deposita uma terceira camada, antes da camada isolante, para que haja uma melhor fixação do filme ao substrato. Esta camada é conhecida como *bond layer*, também conhecida como camada de fixação. Assim, para um filme supercondutor depositado no regime A é necessário que se aplique três revestimentos (filmes), e para cada, um tratamento térmico com o objetivo de se restabelecer a conexão entre as partículas do filme a fim de que possa ser um bom condutor de corrente elétrica.

No regime B, quando se aquece o substrato de aço inox 304, ocorre a produção de uma camada de óxido sobre o aço que forma um isolante elétrico entre o substrato e o filme. Esta técnica foi usada por A. G. Cunha [16] está sendo utilizada neste trabalho.

Alguns dos parâmetros que influenciam na forma da deposição utilizando o plasma spray são: corrente elétrica de ionização do plasma, vazão do gás, distância do bico da tocha ao substrato a ser revestido, vazão do gás de arraste (gás que leva o precursor ao bico da tocha de plasma) e o número de passes (movimento relativo da tocha de plasma sobre o substrato).

Neste trabalho foi usada uma tocha de plasma em pressão atmosférica com arco não transferido DC, nitrogênio como gás de trabalho, catodo de tungstênio e anodo tubular de cobre refrigerados à água. A foto desta tocha, em operação, pode ser vista na Figura 12.

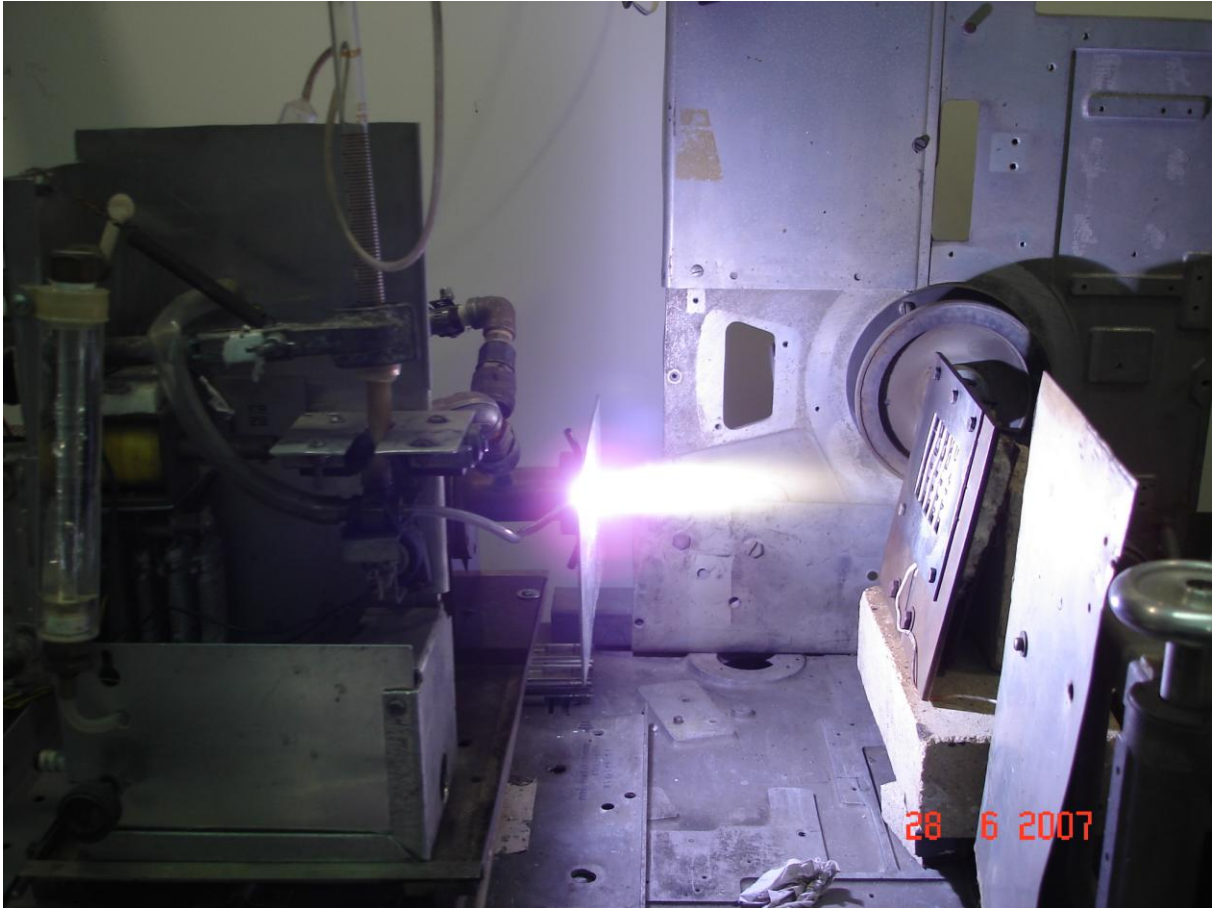


Figura 12 - Tocha de plasma spray em operação.

Uma das vantagens de se utilizar a técnica de plasma spray é a facilidade em recobrir superfícies irregulares e poder ser utilizado no ambiente, sem a necessidade de atmosfera especial.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.2.1 Raios-X

Os raios-X, assim chamados por seu descobridor Roentgen, são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de $1,0 \text{ \AA}$. Eles apresentam propriedades típicas de ondas, tais como polarização, interferência e difração, da mesma forma que a luz e todas as outras radiações eletromagnéticas. Os raios-X são produzidos no alvo (anodo) de um tubo de raios-X, quando um feixe de elétrons de alta energia, emitidos termicamente por um filamento aquecido e acelerado por uma diferença de potencial de alguns milhares de volts (kV), é freado ao atingir o alvo, produzindo um espectro contínuo e outro discreto (Figura 13). Segundo a física clássica, a desaceleração dos elétrons causa a emissão de um espectro contínuo de radiação eletromagnética [23].

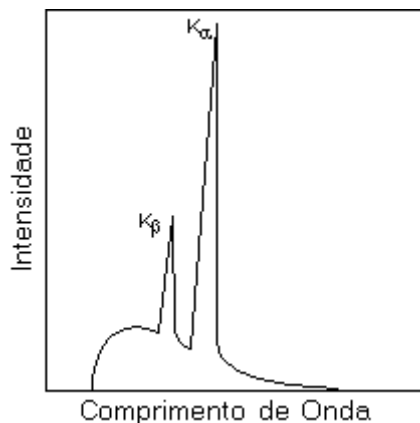


Figura 13 - Espectro de raios-X contendo espectro contínuo e discreto ($K\alpha$ e $K\beta$).

2.2.1.1 Contínuo

A contribuição do contínuo para o espectro de raios-X se deve ao processo de “bremsstrahlung”, do alemão *brems* (frenagem) e *strahlung* (radiação). Nesse processo, os elétrons do feixe interagem com os núcleos carregados do alvo através do campo coulombiano, transferindo momentum para o núcleo, sendo freados. Esta desaceleração é responsável pela emissão dos fótons, conforme descrito pela teoria

eletromagnética clássica [24]. Assim, durante as colisões, os elétrons do feixe incidente podem perder diferentes quantidades de energia; produzindo fótons com comprimentos de onda num intervalo chamado contínuo, ou seja desde λ_{\min} até $\lambda \rightarrow \infty$. Nesse processo de colisão, associa-se o fóton de menor comprimento de onda aos elétrons incidentes que perdem totalmente suas energias cinéticas.

2.2.1.2 Discreto

Graças à interação coulombiana entre um elétron do feixe e um elétron atômico, o primeiro pode ceder energia suficiente a um elétron do átomo de modo a retirá-lo de seu nível de energia mais negativo e ejetá-lo do átomo. Isso deixa o átomo num estado altamente excitado. Ao retornar ao seu estado fundamental emite um conjunto de fótons de alta energia, e, portanto, de alta frequência, que pertence à faixa de energia dos raios-X. O espectro de raios-X discreto é característico dos átomos que compõem o anodo.

2.2.1.3 Método do Pó

Nesse método usam-se raios-X monocromáticos, com ângulo de incidência variável. Quando o ângulo θ for tal que a condição de Bragg, $n\lambda = 2d\sin\theta$, for satisfeita para um dado valor de λ , haverá uma difração de Bragg correspondente, Figura 14. Devido aos monocristais, que formam o pó, possuem os eixos cristalográficos orientados aleatoriamente, dando origem ao material policristalino, existem certos tipos de grãos que promovem a interferência construtiva para um dado valor de ângulo θ , originando picos de difração de Bragg para esta posição angular [25].

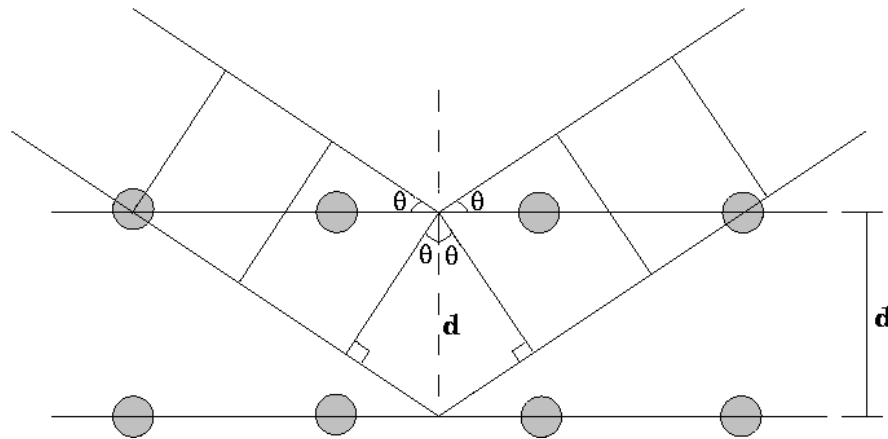


Figura 14 - Figura de difração de Bragg.

A largura e altura relativa de um dado tipo de difração de Bragg encontram-se relacionadas com o tamanho do grão e com o número de planos semelhantes daquela reflexão. Caso o material policristalino seja formado por monocristais muito pequenos ($\sim 50 \text{ \AA}$), os picos de Bragg serão alargados, mas centrados exatamente na posição angular associada à difração produzida por um número maior de planos paralelos daquele cristal, e conseqüentemente, uma maior intensidade de onda difratada.

2.2.1.4 Equipamento Utilizado

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Rigaku Geigerflex, modelo CAT, operando com uma potência de 1,0kW (25mA e 40kV), utilizando-se radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,544 \text{ \AA}$). Estas linhas são usadas freqüentemente na difração de raios-X por serem linhas mais longas e são mais facilmente absorvidas. Uma foto da parte superior do equipamento pode ser vista na Figura 15.

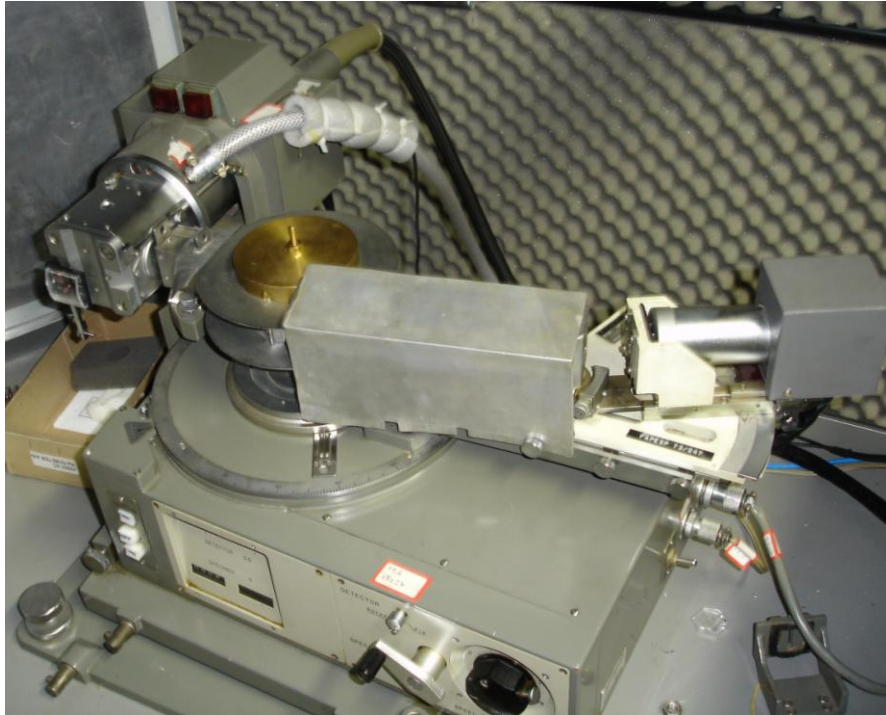


Figura 15 - Vista superior do goniômetro usado na geometria Bragg-Bretano.

2.2.2 MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura)

O MEV, Microscópio Eletrônico de Varredura (*SEM, Scanning Electron Microscope*), é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações morfológicas, estruturais e químicas de amostras diversas. É um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação, até 100.000X. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da quantidade de elétrons liberadas em cada região da amostra. O MEV se tornou uma ferramenta indispensável na pesquisa de ponta e na análise de rotina tanto na ciência quanto na indústria, dentre as inúmeras aplicações dos MEVs podemos citar a nanotecnologia, análises de falhas, patologia, botânica, ciências forenses, metalurgia, controle ambiental.

Dentro da coluna, em alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre catodo e anodo de 0,3 keV a 30 keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras magnéticas que reduzem o seu diâmetro e por uma

lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. O desenho esquemático pode ser visto na Figura 16.

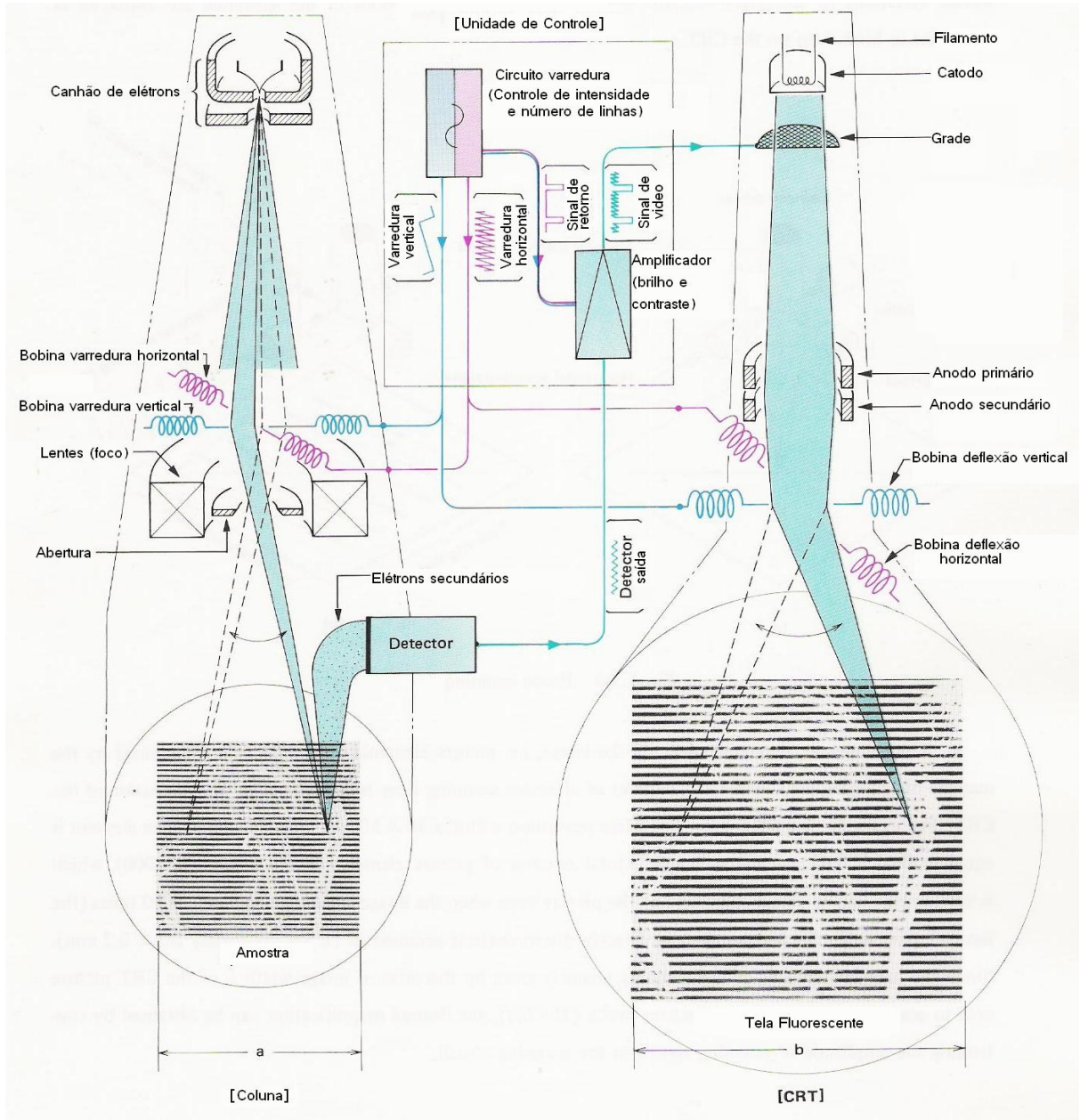


Figura 16 - Desenho esquemático da Coluna de um MEV [26].

O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de $\sim 1 \mu\text{m}$ a $\sim 6 \mu\text{m}$, dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual provoca a liberação de elétrons que são detectados e utilizados para a formação da imagem e microanálise.

2.2.2.1 EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Quando o feixe atinge a amostra, seus átomos são excitados e, ao voltarem para o estado fundamental, emitem fótons com energias características do átomo. Os fótons são assim identificados em termos de suas energias e contados pelo detector de raios-X localizado dentro da câmara de vácuo. Desta forma o conjunto hardware e software do sistema adquirem essas informações e geram o espectro relativo ao número de contagens em função da energia, em keV, identificando os elementos químicos presentes na amostra [27].

2.2.2.2 Equipamento Utilizado

Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Shimadzu modelo SSX-550 (Figura 17), com tensão de 15kV e distância de trabalho de 17mm, instalado no laboratório de plasma da UFES, que foi adquirido com recursos da FAPES.



Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura Shimadzu modelo SSX-550.

2.2.3 Resistividade elétrica AC

Resistência elétrica é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos portadores de carga, elétrons livres, de atravessar um determinado “corpo” de um ponto a outro quando sujeitos a um campo elétrico. Essa grandeza é dependente tanto das dimensões quanto do material do qual este corpo é constituído. Outra grandeza não tão conhecida, mas que também está relacionado ao impedimento sofrido pelos portadores de carga é a resistividade elétrica. No entanto, a resistividade é uma propriedade intrínseca do material, sendo independente das dimensões do corpo em estudo [28]. A resistividade elétrica na maioria dos metais à temperatura ambiente (300K) é dominada por colisões dos elétrons de condução com fônons da rede cristalina; à temperatura do hélio líquido (4K), a resistividade é dominada por colisões com átomos de impurezas e imperfeições da rede cristalina. Desta forma a resistividade elétrica é calculada por

$$\rho = \rho_L + \rho_i \quad (9)$$

onde ρ_L é a contribuição dos fônons para a resistividade e ρ_i é a contribuição das impurezas e imperfeições da rede cristalina. Na maioria dos casos ρ_L é independente da concentração de defeitos e ρ_i é independente da temperatura. Esta observação empírica constitui a chamada **regra da Matthiessen**, que é conveniente para a análise de resultados experimentais [1].

Pode-se definir a resistência elétrica de um material isotrópico, aplicando uma diferença de potencial V entre quaisquer dois pontos desse material e medindo a corrente elétrica i que passa através dele. Assim a resistência será dada pela equação 10:

$$R = V/i, \quad (10)$$

Essas três grandezas macroscópicas são interessantes para medidas elétricas em materiais. Já a resistividade é importante quando o interesse é o comportamento fundamental da matéria. Análogo a resistência, a resistividade elétrica é dada por:

$$\rho = E/J. \quad (11)$$

Das definições de campo elétrico e densidade de corrente a equação 11 também pode ser escrita como:

$$\rho = VA/il, \quad (12)$$

onde A é a área da seção transversal e l o comprimento da amostra.

O método quatro pontas é o mais utilizado para medidas de resistividade elétrica de condutores metálicos, semicondutores e supercondutores. O método pode ser aplicado as mais diversas formas, como amostras cilíndricas, circulares, quadradas e até mesmo em arranjos substrato/amostra como no caso de filmes finos depositados sobre substratos. Esse método foi originalmente proposto por F. Wenner em 1915 para medir a resistividade elétrica da Terra (globo terrestre). Em 1954 L. B. Valdes utilizou a técnica para realizar medidas de resistividade elétrica em *wafers* semicondutores. Atualmente o método vem sendo usado na caracterização de filmes ultrafinos, monocamadas e filmes supercondutores entre outras.

O diagrama esquemático do método de resistividade a quatro pontas necessita basicamente de três equipamentos. Nas pontas mais externas da amostra, conecta-se uma fonte de tensão, com um amperímetro em série com o circuito para medir a corrente i da amostra. Nas duas pontas centrais, conecta-se um voltímetro, que por sua vez monitora a tensão V sobre essa parte da amostra. O voltímetro monitora uma tensão que é proveniente do campo elétrico gerado pela aplicação da tensão entre as pontas mais externas e esta tensão monitorada pelo multímetro é diferente da tensão gerada pela fonte. O desenho esquemático pode ser visto na Figura 18 [28].

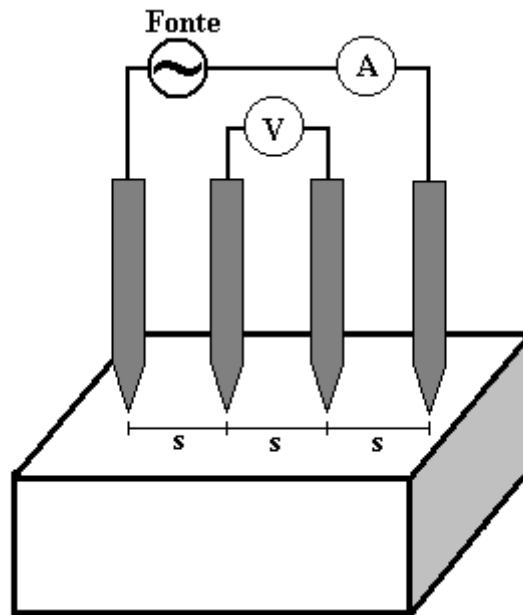


Figura 18 - Desenho esquemático de medida do método de quatro pontas [28].

Neste trabalho utilizou-se uma ponta, desenvolvida no laboratório, capaz de realizar medidas de resistividade elétrica ac baseada no método quatro pontas, Figura 19.



Figura 19 - Ponta de prova utilizada para fazer medidas de resistividade elétrica.

O sistema utiliza um gerador de sinais Lock-in Stanford modelo SR830 DPS, um multímetro HP 34401 utilizado como voltímetro para medir a tensão sobre a resistência padrão e com isso obter a corrente que passa pela amostra, através de um cálculo simples. Um amplificador de sinais que amplifica em cem vezes o sinal de tensão sobre a amostra, que será lido pelo Lock-in, um leitor de temperatura e um computador para aquisição de dados via conexão GPIB. O desenho esquemático pode ser visto na Figura 20.

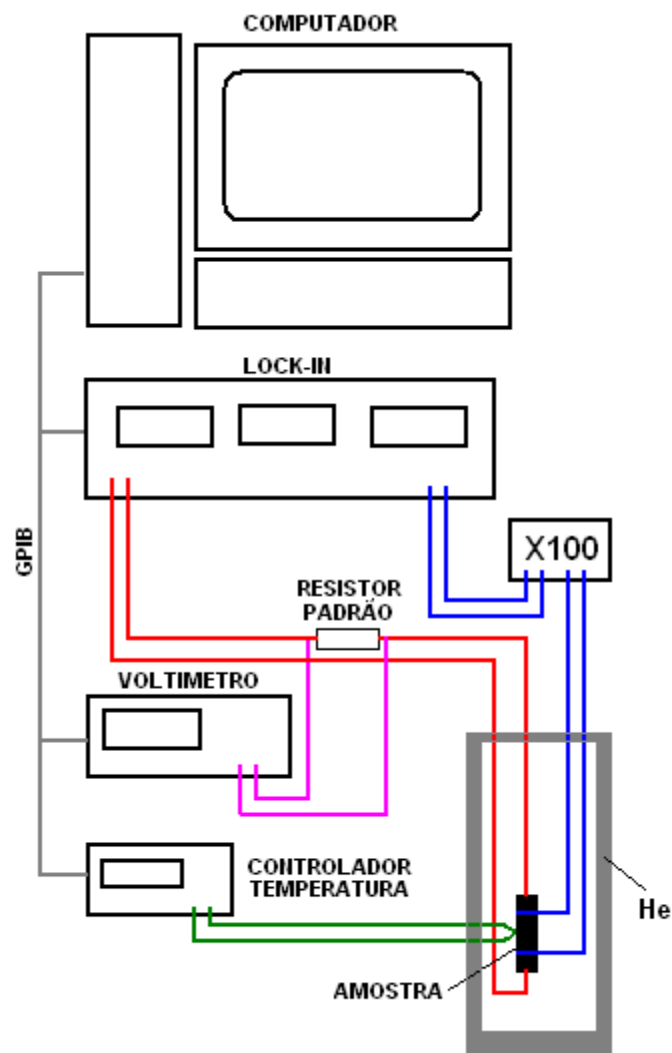


Figura 20 - Desenho esquemático do equipamento utilizado para fazer medidas de resistividade elétrica existente no LEMAG.

Depois de obtidos os dados da resistividade elétrica, através do sistema utilizado, traça-se um gráfico de resistividade em função da temperatura. A partir deste gráfico obtém-se o valor da temperatura crítica T_C . Existem pelo menos três tipos de

temperatura crítica. A primeira delas é que será mais utilizada neste trabalho, é através da derivada, onde se utiliza o valor da temperatura correspondente ao valor máximo encontrado no gráfico da derivada da resistividade em função da temperatura. Este valor é obtido no ponto onde há uma mudança de concavidade da curva de resistividade e é chamada de temperatura crítica média (T_C^{MED}). As outras duas formas são obtidas através de análise direta do gráfico. Para a $T_C^{superior}$ (temperatura crítica superior) estima-se o valor onde a curva deixa de ter características semicondutora ou cerâmica e passa a decair. Para a $T_C(0)$ (temperatura crítica para resistividade a zero Kelvin) estima-se a temperatura quando o gráfico toca o zero no eixo da resistividade.

2.2.4 Metalização

O processo de metalização utilizado neste trabalho teve como principal objetivo melhorar os contatos entre os filmes e a ponta de prova do equipamento de resistividade. O equipamento empregado para este fim baseia-se na técnica de *sputtering*, que consiste na remoção de átomos ou moléculas da superfície de um material sólido pelo bombardeamento de íons energéticos de um gás inerte, gerado por um campo elétrico de alta tensão. Os átomos ou moléculas removidos são então ejetados sobre a superfície a ser recoberta, formando um filme fino.

Para produzir contatos nos filmes, por metalização, passaram-se camadas de fita teflon sobre a superfície a qual não se desejava recobrir. A metalização produziu uma fina camada de ouro sobre a fita teflon e as partes não recobertas pela fita, como visto na Figura 21a. Quando retirada a fita permanecem apenas os contatos desejados, Figura 21b.

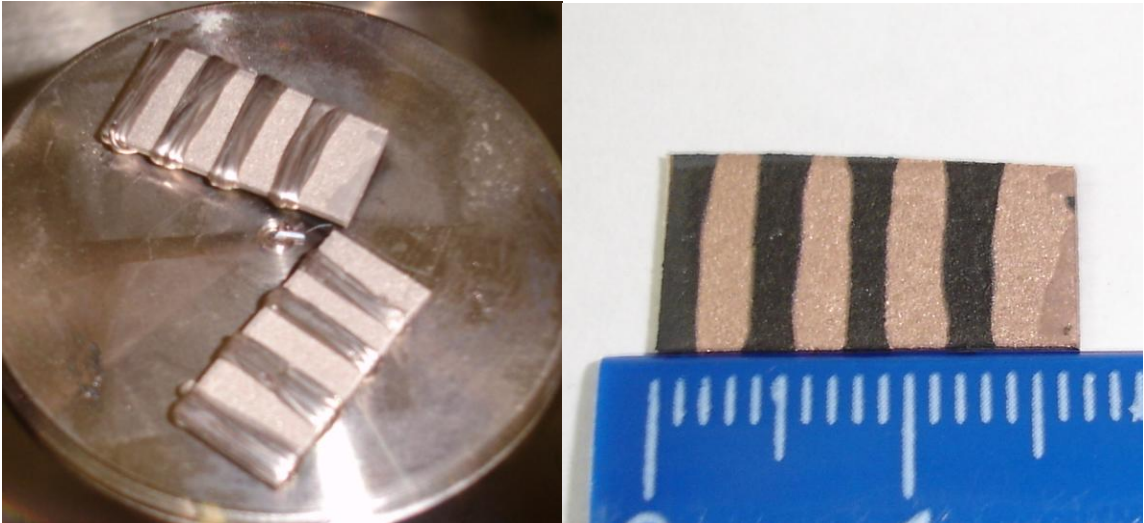


Figura 21 - (a) Filmes metalizados, ainda envoltos por fita teflon, (b) contatos produzidos pela metalização.

O equipamento utilizado foi um metalizador da marca Shimadzu, modelo IC-50. Como parâmetros de metalização utilizou-se tensão de 1,4 kV por 3 minutos.

3 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

3.1 PREPARAÇÃO DO SUPERCONDUTOR $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

3.1.1 Precursores

Na preparação do supercondutor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foram utilizados os precursores Sm_2O_3 (99,9% - SIGMA), CuO (99% - VETEC) e BaCO_3 (99,9% - ALFA) em pó. Objetivando a verificação do nível de pureza, os precursores foram submetidos à análise de DRX. Comparando-se as reflexões do difratograma com a ficha de dados do “*Power Diffraction File*” (ficha n°13-0083) [29], verificou-se a presença de hidróxido de samário, $\text{Sm}(\text{OH})_3$, no precursor Sm_2O_3 , retirado da embalagem comercial. A descontaminação do Sm_2O_3 foi realizada através da realização de tratamentos térmicos [30]. Visando a descontaminação do precursor, o óxido de samário comercial foi termicamente tratado em um forno tipo mufla, por 24 horas à temperatura de 850°C e em seguida por 12h à temperatura de 930°C como mostra a Figura 22.

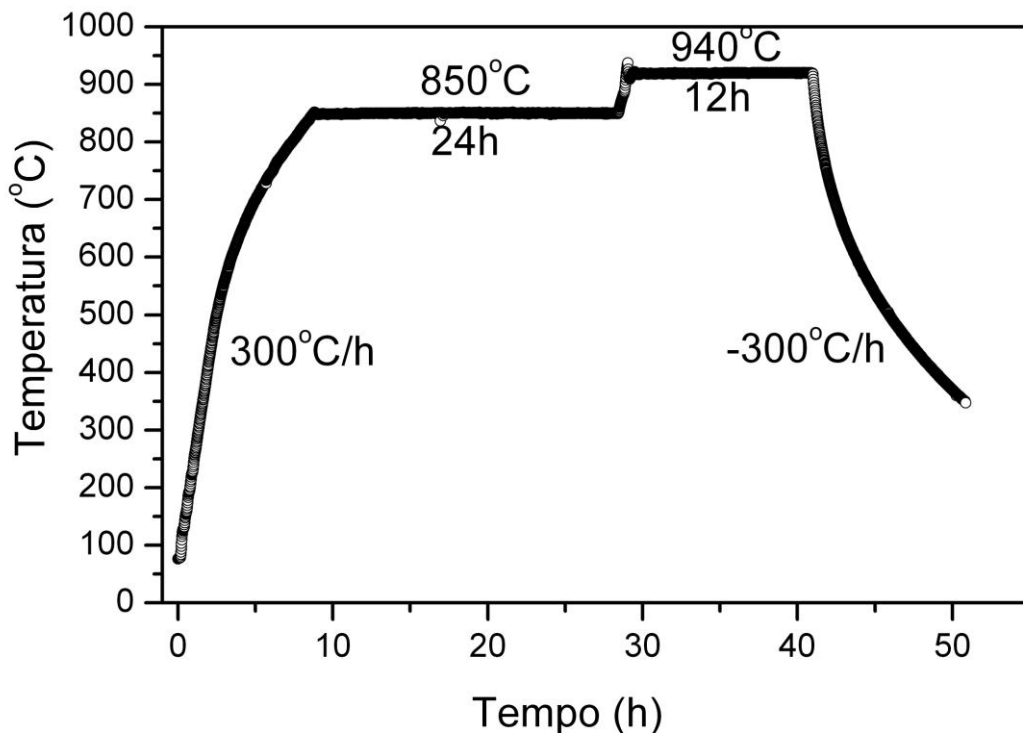


Figura 22 - Gráfico da temperatura de calcinação do óxido de samário.

Na Figura 23 podem ser vistos os difratogramas do Sm_2O_3 antes e depois do tratamento térmico. No difratograma de raios-X sem tratamento térmico observa-se a presença da fase competidora de hidróxido de samário $\text{Sm}(\text{OH})_3$, que desaparece após o tratamento.

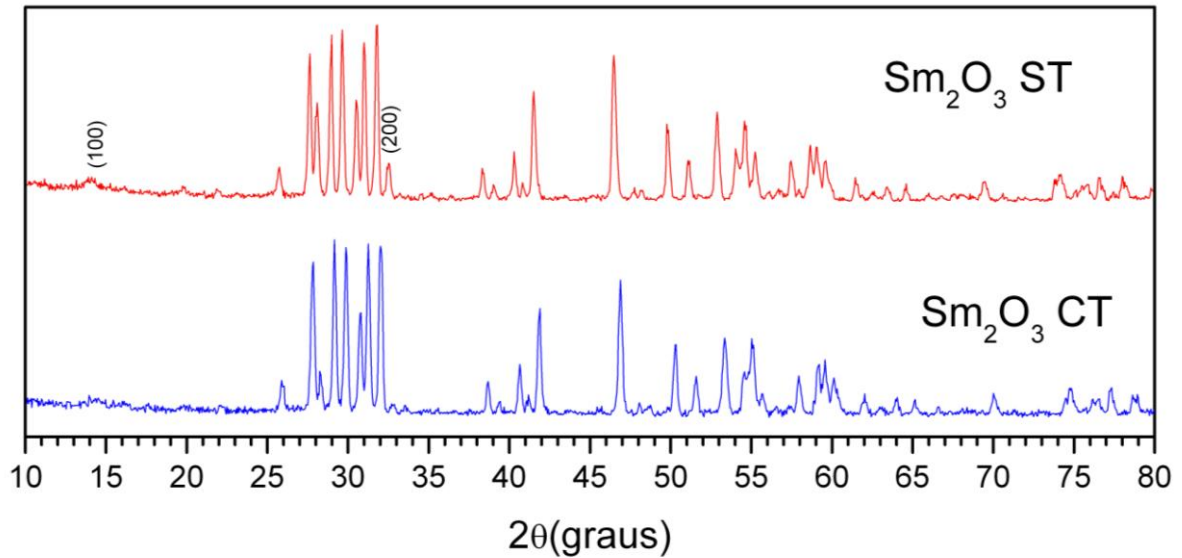
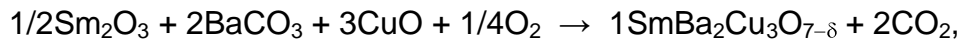


Figura 23 - Difratograma do precursor Sm_2O_3 ST - sem tratamento térmico e Sm_2O_3 CT - com tratamento térmico.

3.1.2 Mistura dos precursores

Partindo do peso atômico dos elementos e baseado na estequiometria



determinou-se a massa, de cada precursor, necessária para se obter uma quantidade Y do supercondutor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, multiplicando-se Y pelos fatores encontrados na tabela. Esses fatores foram obtidos através de simples regra de três.

Tabela 2: Peso molar e fatores multiplicativos necessários para encontrar a massa desejada do supercondutor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Composto	Peso molar (g/mol)	Massa Necessária (g)
$\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	727,648	1,0000 Y
Sm_2O_3	348,718	0,2396 Y
BaCO_3	197,336	0,5424 Y
CuO	79,545	0,3279 Y

Os precursores foram levados à estufa por 1 hora à temperatura de 105°C visando à eliminação da umidade. Após esse período foram colocados no dessecador, onde permaneceram até atingir a temperatura de 20°C. Em seguida, numa balança analítica, todos os precursores foram pesados em um mesmo recipiente, de modo que o segundo precursor fosse adicionado ao recipiente onde se encontrava o primeiro, mas só depois que o primeiro já tivesse sido pesado e a balança tarada. Da mesma forma com o terceiro, só foi adicionado ao recipiente, onde se encontravam os outros dois, quando a massa do segundo precursor foi encontrada e a balança zerada. Após a pesagem, os precursores foram postos em um segundo recipiente. O recipiente, onde os precursores foram pesados, foi lavado com água destilada e todo o resíduo dos precursores, juntamente com a água destilada, foram postos no segundo recipiente, que por sua vez foi levado ao moinho de bolas, por onde permaneceu por duas horas. Em seguida, a mistura foi levada à estufa para a retirada da água. O pó, proveniente da mistura, foi compactado em pastilhas retangulares de 40x5 mm² de área de base, com altura variável, dependente da quantidade de pó, com pressão uniaxial de 1,5 GPa.

3.1.3 Calcinação

As pastilhas foram submetidas a um tratamento térmico à 850°C por 24 horas, como mostra a Figura 24, com o objetivo de iniciar a retirada dos carbonatos. Nessa temperatura ocorre a decomposição do carbonato liberando gás carbônico (CO₂). Após o tratamento térmico a amostra foi macerada e compactada, para garantir a homogeneidade. Foram utilizados cadinhos de Y₂BaCuO₆ (Y211) para evitar a contaminação das amostras, pois o ponto de fusão desse material é superior a temperatura a que a amostra é submetida. Esse processo foi repetido por mais uma vez.

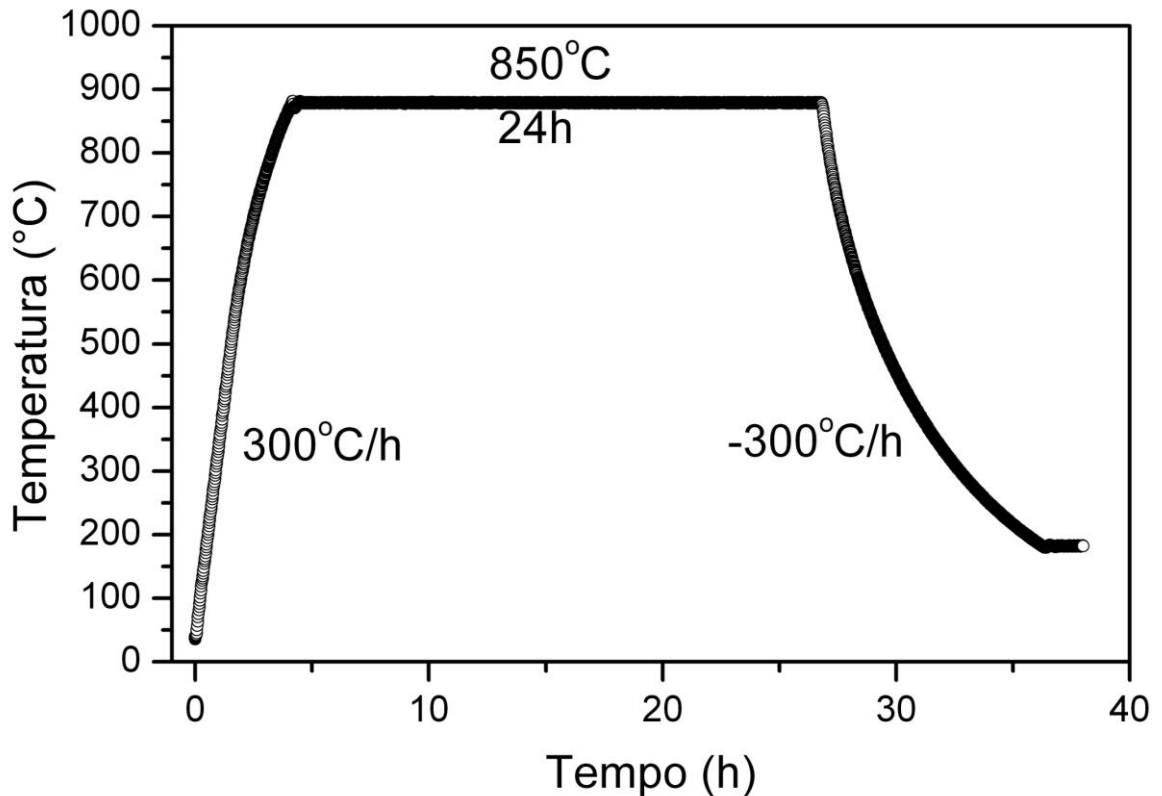


Figura 24 - Rampa de tratamento térmico da calcinação do SmBa₂Cu₃O_{7-δ}.

3.1.4 Síntese

Após a etapa de calcinação para a retirada do CO_2 , foi iniciada a síntese. Nesta etapa, a amostra foi novamente macerada, compactada e levada ao forno tipo mufla a temperatura de 1040°C por 72 horas. O ciclo térmico pode ser visto na Figura 25.

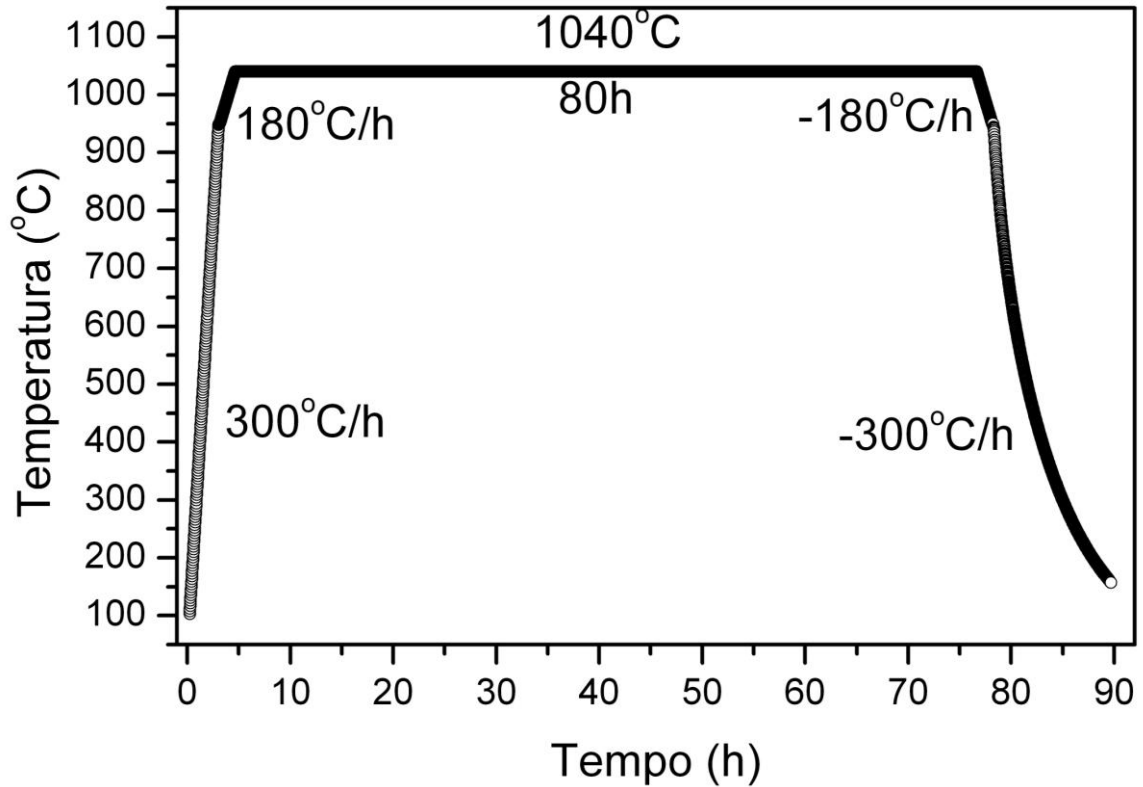


Figura 25 - Rampa de tratamento térmico da síntese do $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

A variação de temperatura nesta etapa foi feita de forma lenta, para manter a boa conectividade dos grãos, e com isso produzir um supercondutor de boa qualidade.

3.1.5 Oxigenação

Na oxigenação, a amostra é aquecida à temperatura de 500°C por 10 min e resfriada a 350°C, permanecendo nesta temperatura por 80 horas. O trabalho de W. Bernardone [30], mostra que esse tempo de oxigenação é otimizado para que o oxigênio suplementar (por fórmula química) possa ser bem incorporado e o $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ resultante seja um bom supercondutor com baixa temperatura crítica. O ciclo térmico no processo de oxigenação é mostrado na Figura 26.

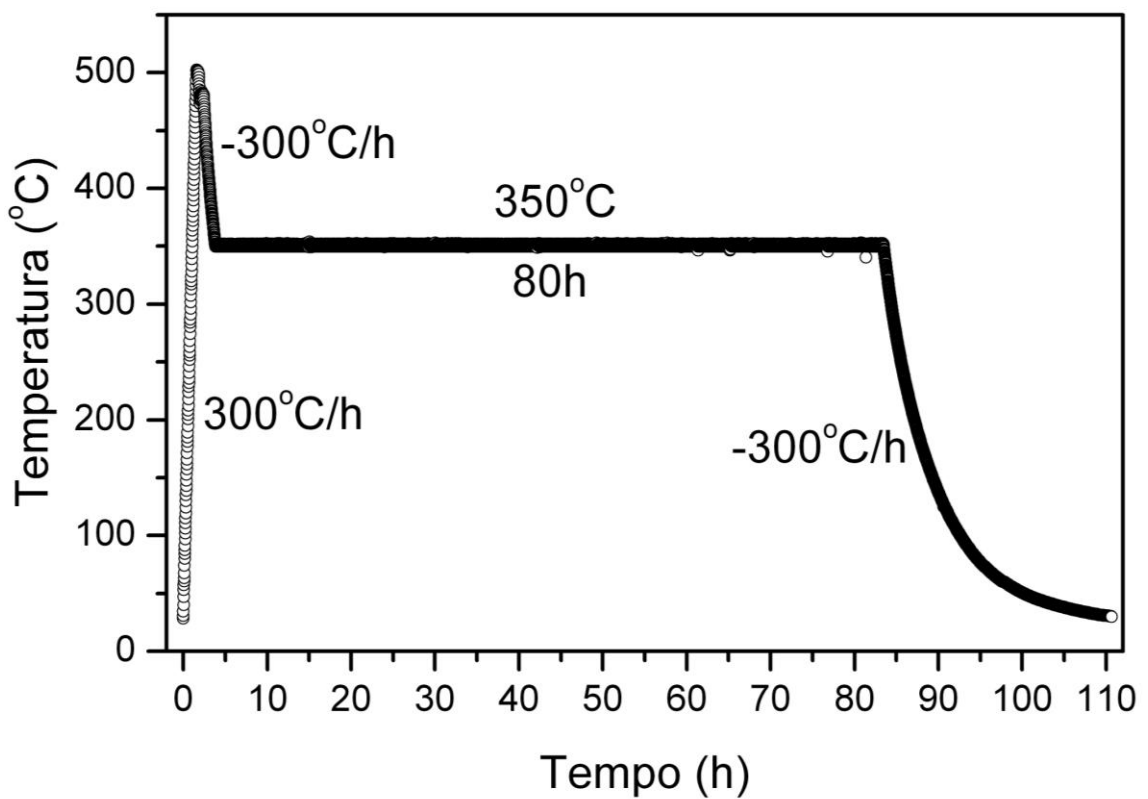


Figura 26 - Rampa de tratamento térmico da oxigenação do $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUPERCONDUTOR $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Após a etapa de oxigenação foram realizados testes de resistividade elétrica, DRX e microscopia eletrônica de varredura na amostra supercondutora de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ objetivando descrever as características da amostra.

3.2.1 Difração de Raios-X

Depois de concluídos os tratamentos térmicos sobre a amostra, parte da mesma foi retirada para análise de difração de raios-X. Os picos de difração podem ser vistos na Figura 27.

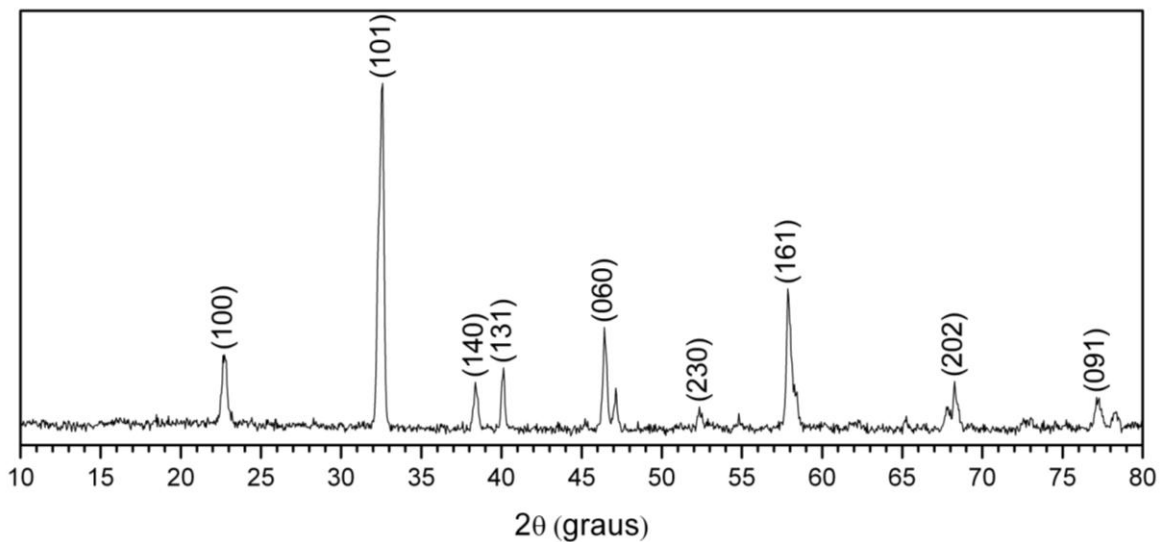


Figura 27 - Difratograma de raios-X da amostra supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

No difratograma observam-se apenas as reflexões de Bragg características da fase 123 do supercondutor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os picos são estreitos e bem definidos, o que indica um bom crescimento dos grãos e grãos não muito pequenos.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

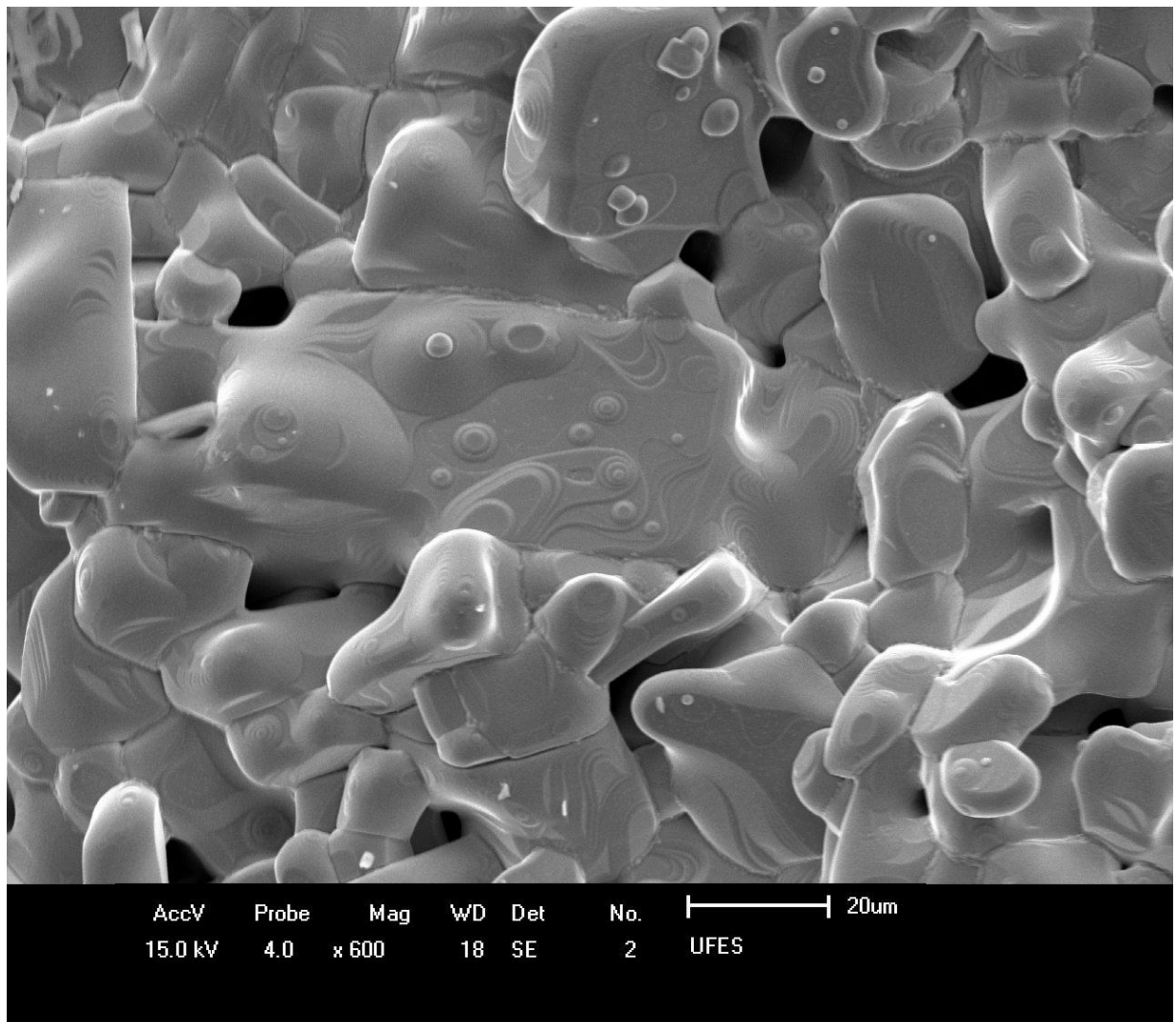


Figura 28 - Imagem de microscopia da amostra supercondutora com ampliação de 600 vezes.

Nas imagens de microscopia, da amostra supercondutora, é possível observar a formação de grãos bem definidos, houve fase líquida no processo de síntese promovendo uma boa ligação entre grãos e a presença de espaços vazios devido a isotropia no processo de crescimento dos cristais. Na Figura 28 observa-se a topologia de crescimento do grão.

Na Figura 29 é visível a ligação existente entre o grão maior, ao centro, e os outros dois grãos mais ao extremo. Essas curvas de nível mostram o crescimento dos planos cristalinos e que houve fase líquida na formação do composto. Mostram ainda que este crescimento dos planos foi interrompido após o processo de síntese. A presença da fase líquida, em geral, permite uma boa ligação entre grãos.

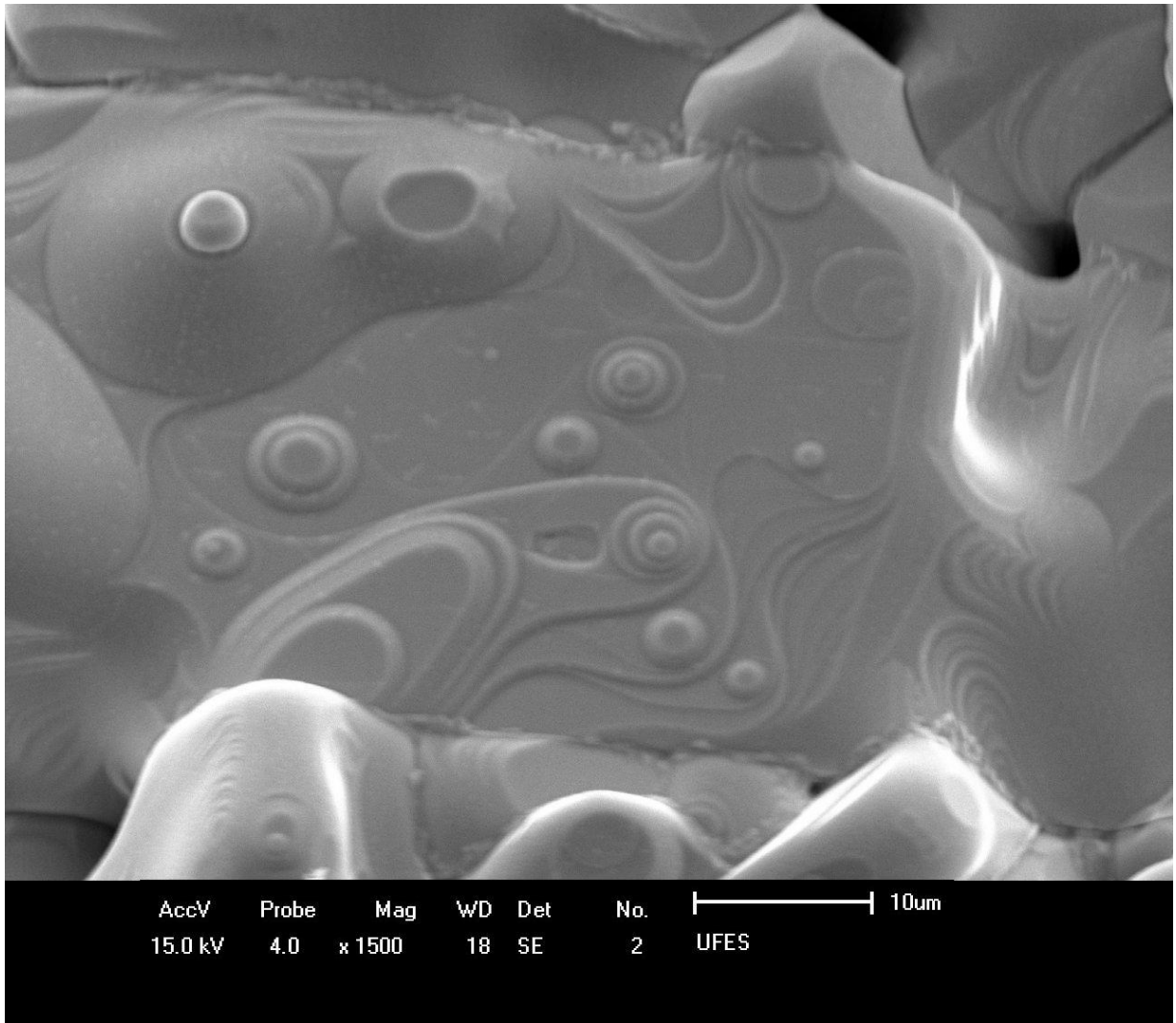


Figura 29 - Imagem de microscopia da amostra supercondutora com ampliação de 1500 vezes.

3.2.3 Resistividade elétrica ac

A medida da resistividade elétrica ac foi realizada em uma amostra supercondutora, de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, com dimensões de $(12,5 \times 4,5 \times 3,9) \text{ mm}^3$ e distância entre os contatos internos, de aproximadamente de 3,9 mm. A frequência utilizada para fazer a medida foi de 43 Hz, com corrente de 43 mA. A curva de resistividade pode ser vista na Figura 30. O valor de resistividade elétrica à temperatura de 150K está de acordo com os encontrados na literatura [31-33].

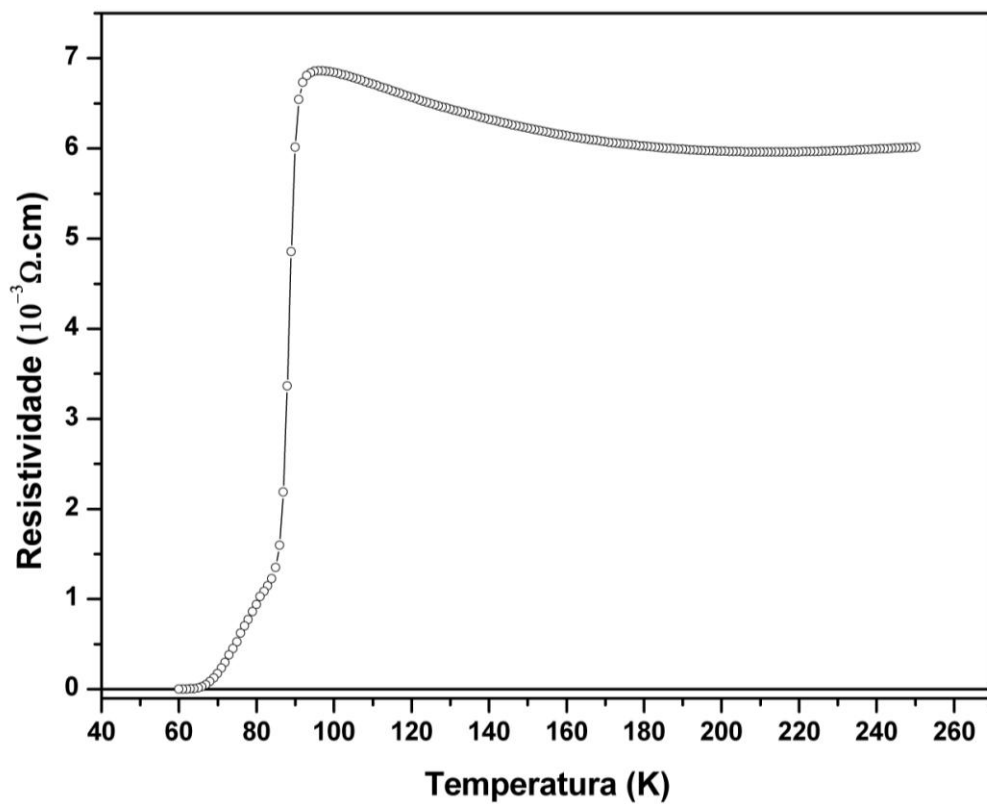


Figura 30 - Curva de resistividade elétrica ac da amostra supercondutora $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Na Figura 31 pode-se observar a derivada do gráfico de resistividade elétrica ac em função da temperatura. O valor da T_c encontrada através do ponto de máximo é de 88,5 K. Valor bem próximo ao mencionado por W. Bernadone para a amostra oxigenada por 80h em atmosfera ambiente [30].

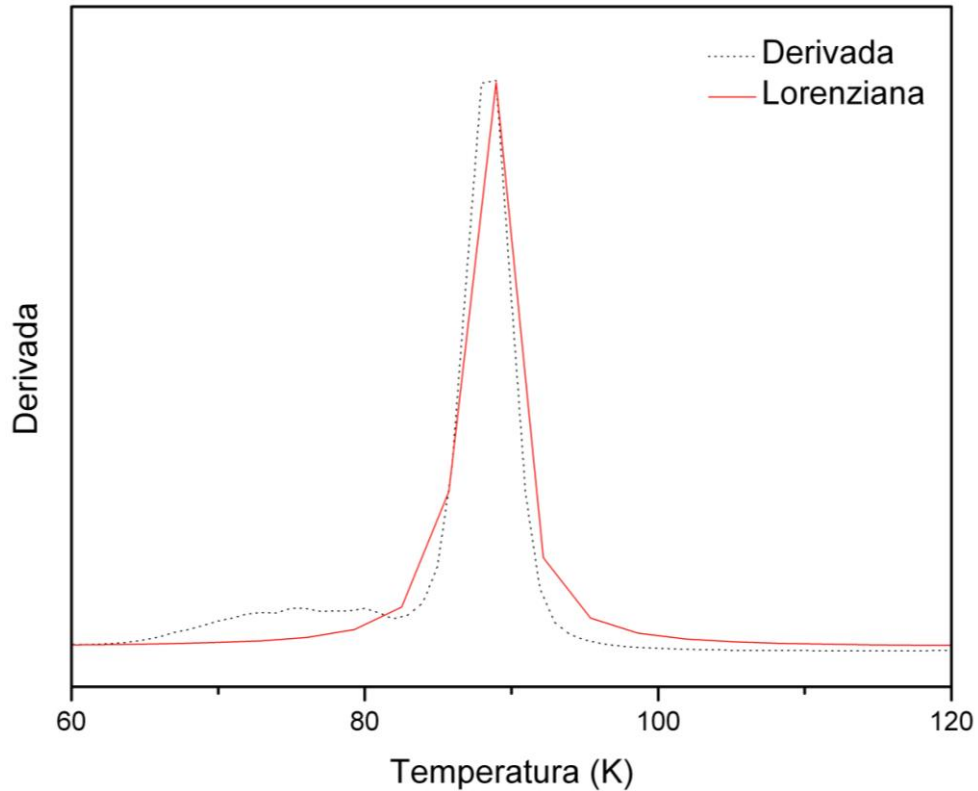


Figura 31 - Derivada do gráfico de resistividade elétrica ac.

A amostra teve ainda 96,9 K como valor de T_c superior e $T_c(0) = 63,9$ K. Com isso, a largura de transição não apresentou um valor muito bom, com certa de 33,0 K. A densidade de corrente calculada foi de $2,5 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$.

3.3 DEPOSIÇÃO A PLASMA

Após caracterização por resistividade elétrica, raios-X e MEV, a amostra supercondutora foi moída e peneirada na granulometria de 240 mesh, de modo a ficar homogênea, a fim de que, durante o tempo de exposição ao plasma, todas as partículas conseguissem ser aquecidas a ponto de fundir sem evaporar.

Os substratos preparados para deposição foram obtidos a partir de cortes em uma chapa de aço inox 304 com 0,8mm de espessura. Os cortes foram feitos com dimensões aproximadas de $(16 \times 7) \text{ mm}^2$. Após o corte os substratos foram jateados com areia para melhorar a adesão do precursor. Foram utilizadas vinte e cinco

placas dispostas em mosaico [16] formando cinco linhas por cinco colunas, como visto na Figura 32.

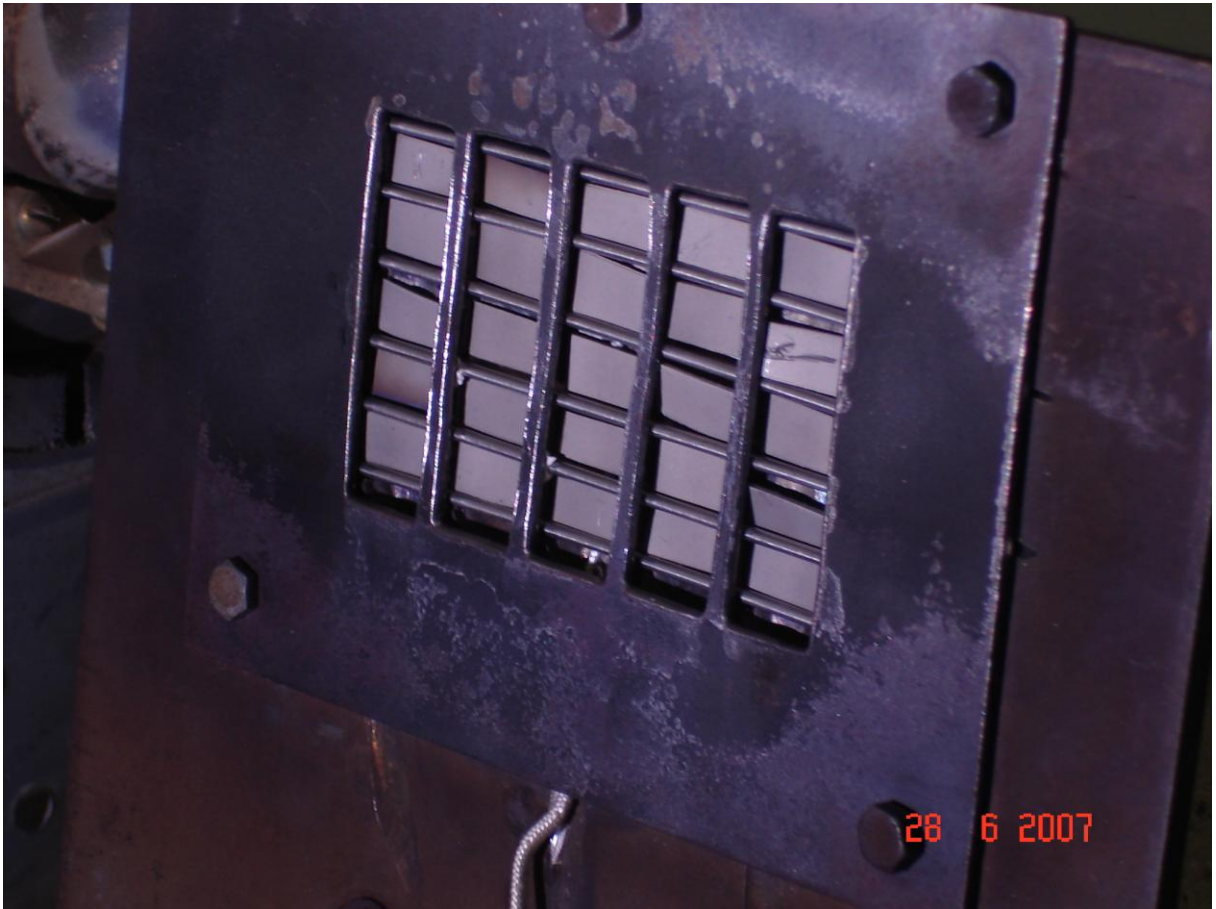


Figura 32 - Disposição das placas no porta substrato.

Para a deposição, as placas foram pré-aquecidas a 200°C, com o objetivo de evitar grandes gradientes de temperatura. O pré-aquecimento do substrato foi feito por aquecedores usados em ferro elétrico, que se encontram dispostos na parte traseira do suporte, controlados manualmente por um variac. A temperatura foi monitorada por um multímetro, ligado a um termopar instalado no suporte.

A tocha de plasma foi montada sobre uma plataforma móvel, com movimento transversal constante, realizado por um motor controlado por uma fonte elétrica de corrente contínua. O controle de velocidade foi realizado através do ajuste da tensão na fonte. O movimento vertical foi realizado manualmente objetivando manter todas as placas à mesma temperatura. O movimento de aproximação também foi realizado de forma manual, com um cuidado especial de não aquecer demais o substrato. Testes anteriores mostraram que o superaquecimento provocaria rachaduras nos

filmes e oxidação do substrato. Assim a distância mínima entre a tocha e o substrato foi testada e fixada em 9,5 cm para não haver esse tipo de problema.

O supercondutor, na forma de pó, foi pesado e armazenado no reservatório montado sobre a plataforma. Foram utilizados 3,4 g do precursor $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os substratos pré-aquecidos foram então aquecidos, agora pela tocha de plasma, até atingir à temperatura aproximada de 850°C . Quando essa temperatura foi alcançada, iniciou-se a deposição. O gás de arraste (Ar) conduziu o pó do reservatório ao bico da tocha com vazão controlada de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$. Esse pó foi aquecido atingindo, na sua maioria, a fase líquida enquanto era projetado sobre o substrato pelo plasma. Quando as partículas do precursor atingiam o substrato, ocorria a solidificação de maneira não muito rápida. O substrato foi aquecido à temperatura próxima à temperatura de síntese do supercondutor, para que as partículas tivessem um processo relativamente lento de solidificação, permitindo assim que as partículas subseqüentes ao chegar encontrassem a superfície líquida, e com isso uma maior conectividade entre grãos (splats). Foram feitos dois passes sobre o substrato durante a deposição e o resfriamento ocorreu em atmosfera ambiente até 300 K. Foram utilizados como parâmetros para de funcionamento da tocha de plasma a tensão de 200 V, corrente de 175 A e vazão de nitrogênio de 80 l/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Mesmo tendo tomado o cuidado de limitar a distância entre a tocha e o substrato, vários filmes ficaram danificados como mostra a Figura 33. Com a injeção do pó dentro do jato de plasma, houve um aumento no comprimento do jato de plasma, aumentando muito a temperatura do mesmo quando atingia o substrato.

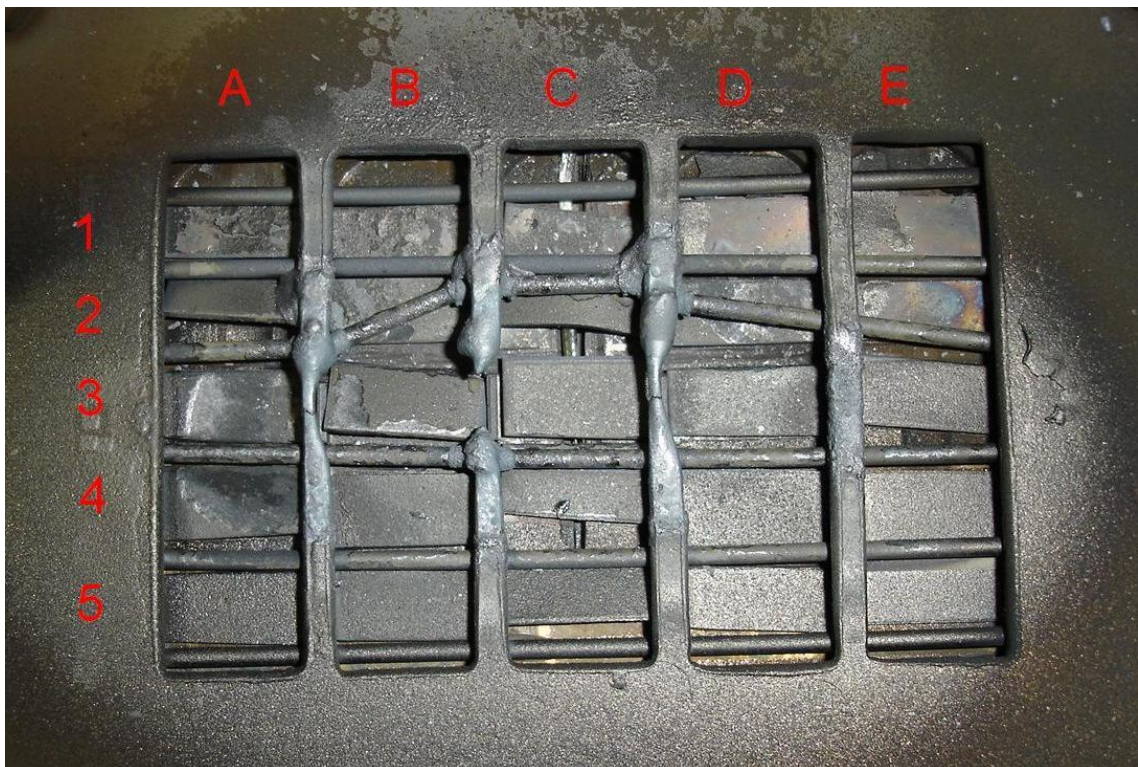


Figura 33 - Foto do porta substratos após deposição, onde estão indicadas as linhas e colunas usadas para referenciar cada amostra.

Devido à alta temperatura durante a deposição, alguns filmes foram danificados e se soltaram dos substratos, como podem ser vistos nas linhas um e dois. O mesmo ocorreu em alguns filmes das linhas três e quatro. A fusão da grade de fixação também indica um superaquecimento dessas regiões. Os filmes da linha cinco foram os que obtiveram melhor adesão, pois durante a deposição a tocha de plasma estava deslocada para cima, fazendo com que a temperatura da parte inferior, do porta substrato, fosse menor que a da parte superior. Posteriormente os filmes foram oxigenados em um forno tipo mufla a 480°C por 80 horas. Em seguida foram realizados testes de raios-X, microscopia e resistividade elétrica.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os métodos existentes para análise de raios-X baseiam-se essencialmente na comparação da posição e intensidades dos picos de difração de Bragg. Nesta etapa do trabalho optou-se pela análise Lorentziana comparativa dos picos, visto que, a intensidade dos ruídos é muito alta e os picos de difração dos filmes não são simétricos. Comparações foram realizadas entre os filmes não oxigenados, filmes oxigenados e a amostra supercondutora original da qual os filmes foram produzidos.

4.1.1 Filme A5

Obedecendo a disposição da Figura 34 são apresentados os difratogramas de raios-X do filme espesso A5 não oxigenado, oxigenado e da amostra supercondutora.

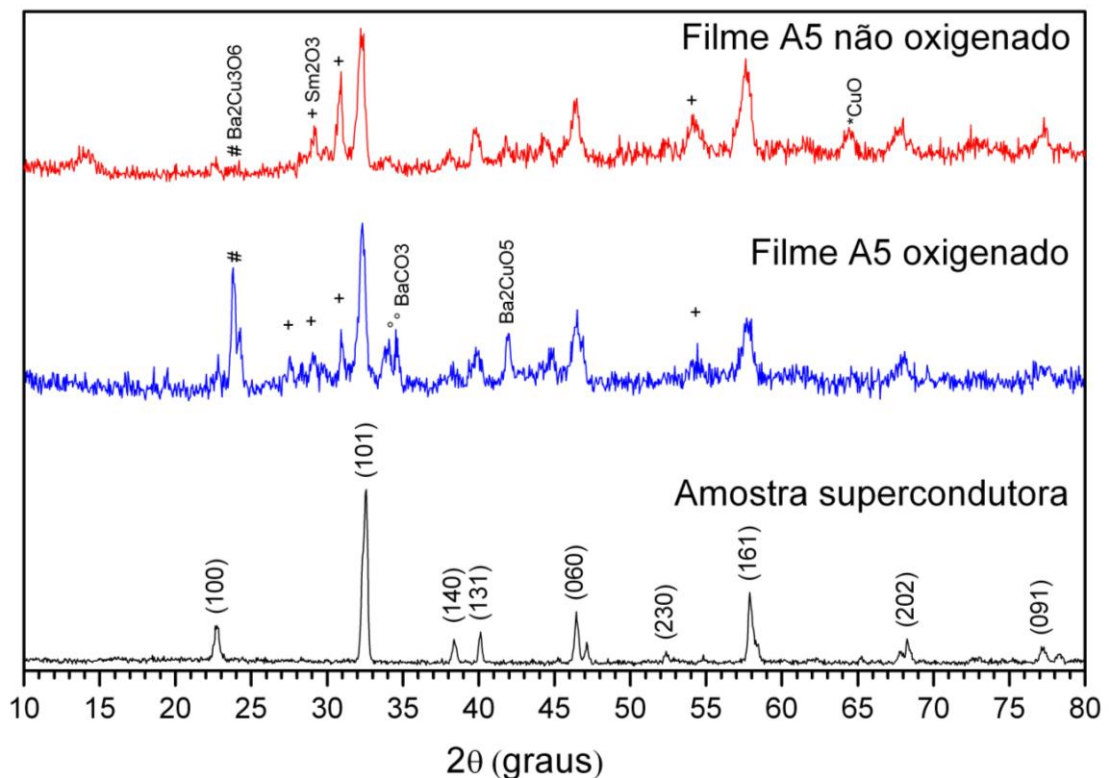


Figura 34 - Difratogramas de raios-X do filme A5 e da amostra supercondutora.

No difratograma de raios-X do filme A5 não oxigenado, observa-se a existência dos picos de difração associados à fase supercondutora Sm_{123} e impurezas, que foram

formadas pela decomposição do material, devido à alta temperatura durante o processo de deposição.

Após o processo de oxigenação surgem novas fases competidoras como $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, Ba_2CuO_5 e BaCO_3 . É possível observar ainda que as intensidades dos picos das impurezas existentes antes do processo de oxigenação, óxido de samário e carbonato de bário, diminuem e que a fase supercondutora do Sm123 ainda é predominante.

4.1.2 Filme B5

São apresentados na Figura 35 os difratogramas de raios-X do filme espesso B5, não oxigenado, oxigenado e da amostra supercondutora.

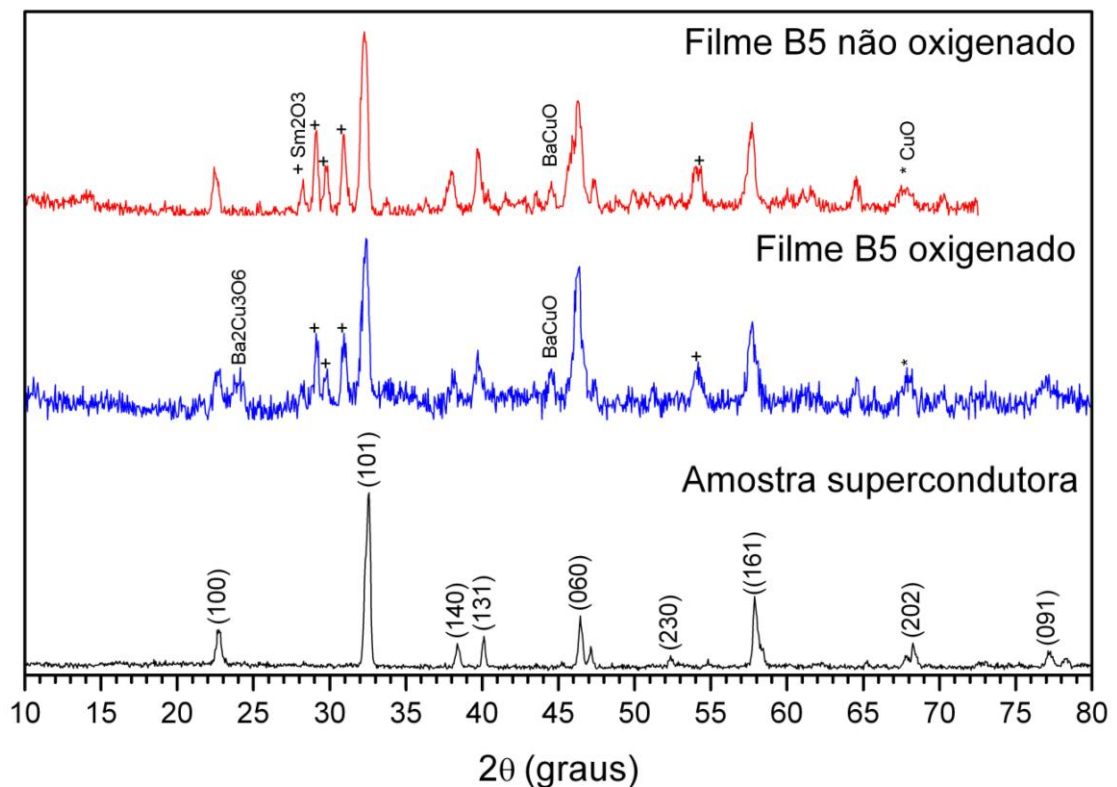


Figura 35 - Difratogramas de raios-X do filme B5 e da amostra supercondutora.

Observa-se pelo difratograma do filme B5 não oxigenado, que além da fase supercondutora Sm123, foram observadas ainda a presença de picos de difração das fases competidoras Sm_2O_3 , CuO e BaCuO . Essas fases podem ter sido

formadas pela alta temperatura no processo de deposição, assim degradando o material. A alta temperatura propiciou ainda a perda de oxigênio, alterando a estequiometria do material e deslocamento dos picos de difração de Bragg. O deslocamento dos picos indicou que houve uma diminuição do tamanho dos grãos após a deposição.

Após o processo de oxigenação do filme, observou-se que os picos tenderam a retornar a posição original indicando absorção de oxigênio, embora não chegando à estrutura original da amostra supercondutora. Houve o surgimento de uma nova fase competidora $Ba_2Cu_3O_6$ e as fases competidoras, já existentes, permaneceram, mesmo que em menor quantidade. A fase supercondutora Sm123 permaneceu predominante.

4.1.3 Filme C5

São apresentados na Figura 36 os difratogramas de raios-X do filme C5 não oxigenado, oxigenado e da amostra supercondutora.

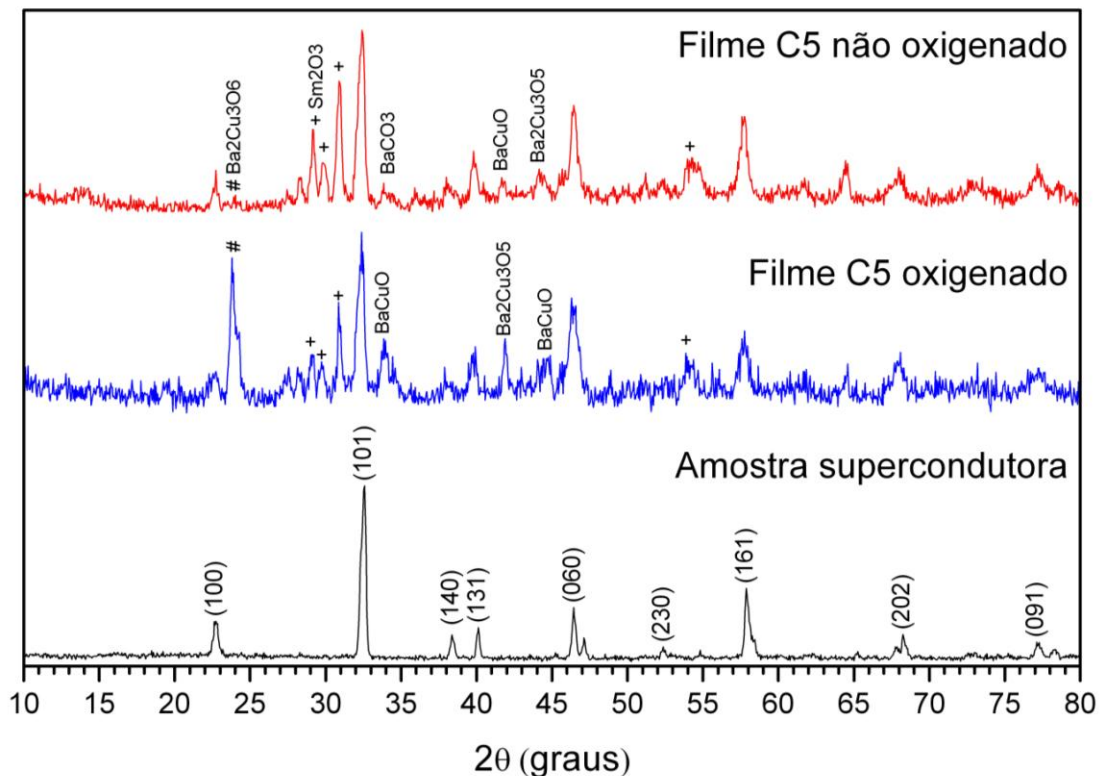


Figura 36 - Difratogramas de raios-X do filme C5 e da amostra supercondutora.

No difratograma do filme não oxigenado foram encontrados, picos de difração associados à fase supercondutora Sm123 e as fase competidora Sm_2O_3 , $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, BaCuO e BaCO_3 . Essa última fase pode ter sido formada pela presença de CO_2 no período de resfriamento dos filmes, possivelmente pela inserção de carbono presente na atmosfera. O processo de degradação do material, provocando a formação dessas fases e perda de oxigênio pode ter sido provocada pela alta temperatura durante o processo de deposição. Observa-se ainda no difratograma do filme a diminuição do tamanho de grãos pelo alargamento dos picos de difração de Bragg.

O difratograma de raios-X do filme C5, diferentemente do B5, mostrou um deslocamento dos picos de difração após a oxigenação. A comparação do difratograma de raios-X do filme C5 oxigenado com a amostra supercondutora revelou que os picos tenderam a se afastar dos valores esperados, que são os valores encontrados no difratograma da amostra supercondutora. Além disso, houve um aumento na intensidade do pico de $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, BaCuO e BaCO_3 .

4.1.4 Filme D4

São apresentados na Figura 37 os difratogramas de raios-X do filme D4 não oxigenado, oxigenado e da amostra supercondutora.

Os difratogramas de raios-X do filme D4 apresentaram inúmeras impurezas. No difratograma de raios-X do filme não oxigenado é possível observar a presença de picos de alta intensidade de óxido de samário. A formação dos compostos não desejados ocorre devido à alta temperatura no processo de deposição. Podem ser observadas mais impurezas neste filme que nos demais, isso se deve a posição onde se encontrava o filme no porta substrato. Este filme, diferente dos outros três, estava disposto uma linha à cima, com isso, a temperatura de deposição sobre o mesmo foi superior.

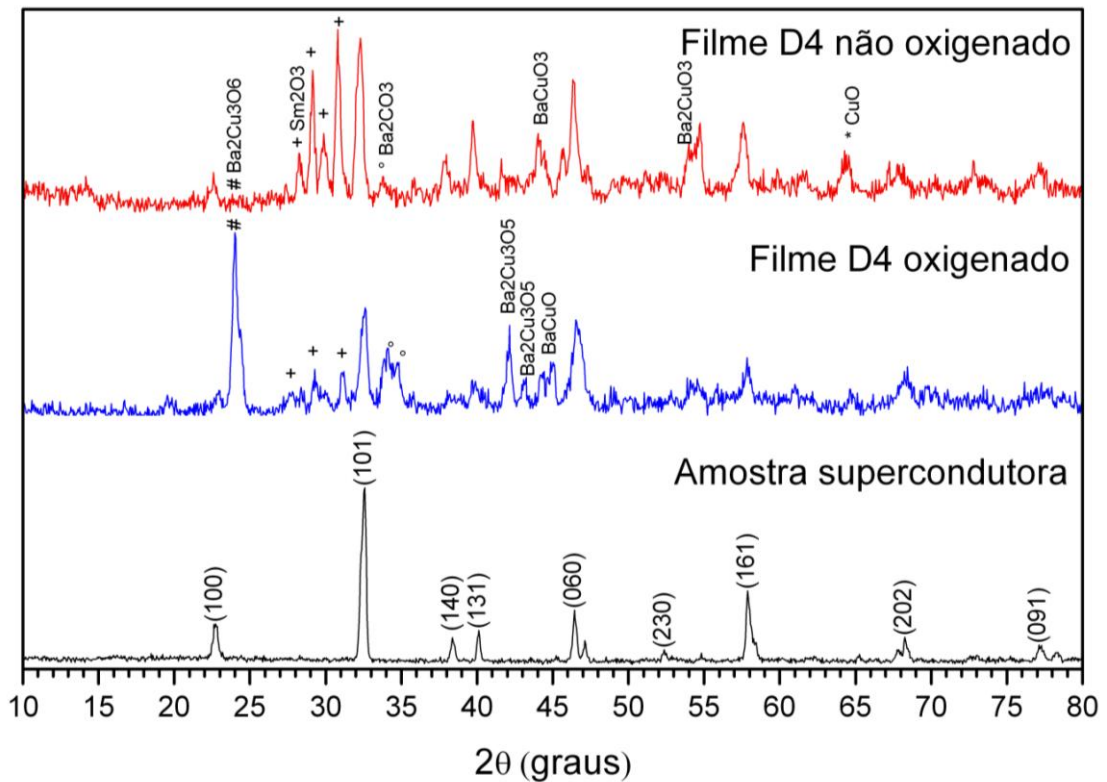


Figura 37 - Difratogramas de raios-X do filme D4 e da amostra supercondutora.

Após o processo de oxigenação, surgiram picos de difração associados ao $Ba_2Cu_2O_6$ e $Ba_2Cu_3O_5$, com intensidade superior aos da fase supercondutora Sm123. A oxigenação, como nos demais filmes, provocou o surgimento das fases não desejadas. Em geral, o filme D4 apresentou maior quantidade de impurezas e menor intensidade da fase supercondutora Sm123.

4.2 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

As figuras a seguir mostram imagens de microscopia eletrônica de varredura dos quatro filmes analisados. Os filmes não apresentam uma morfologia bem definida. Há lugares onde podem ser vistos grãos bem definidos, outros onde são vistos os *splats*, outros ainda onde há uma grande quantidade de buracos e outras formas. Não há a presença trincas, normalmente provocadas nos processos de resfriamento devido a diferença de coeficiente de dilatação linear entre dois sólidos.

4.2.1 Filme A5

A seguir serão mostradas três imagens do filme A5, com ampliações de 300, 1000 e 1500 vezes. A Figura 38, apresenta a primeira imagem do filme A5 com ampliação de 300X. Toda a superfície foi recoberta com o supercondutor, aparecem as regiões limites dos *splats*, que indicam que a deposição, neste caso, não atingiu a regime B, desfavorecendo a ligação entre os *splats*. Outro fato importante é a localização do filme, este filme estava localizado na região mais longínqua do centro do conjunto, conseqüentemente o de menor temperatura. Há também a presença de saliências e pequenos pedaços de material não fundindo, aderidos a superfície, o qual é característica desse tipo de filme.

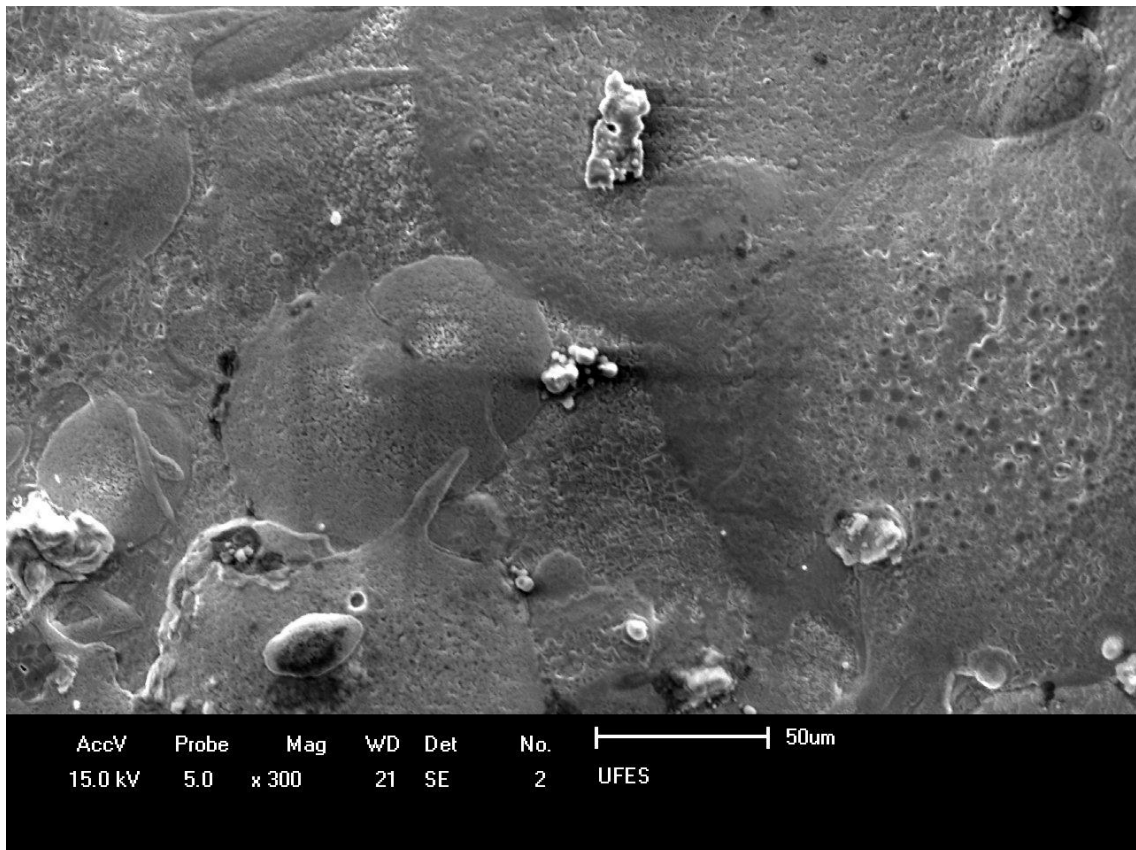


Figura 38 - Imagem de microscopia do filme A5 com ampliação de 300 vezes.

As Figura 39 e Figura 40 mostram detalhes do filme com ampliação de 1000 e 1500 vezes, respectivamente. Estas imagens mostram a região entre os *splats*, que representam fases ao final do processo de deposição. Estas indicam que os grãos aqueceram superficialmente a ponto de não destruir todas as fases cristalinas.

Houve a fusão parcial do material, onde muitos cristais se preservaram e foram reconectados pela parte líquida, na superfície do substrato. Há a conexão entre os cristais, mas ficaram espaços vazios entre eles.

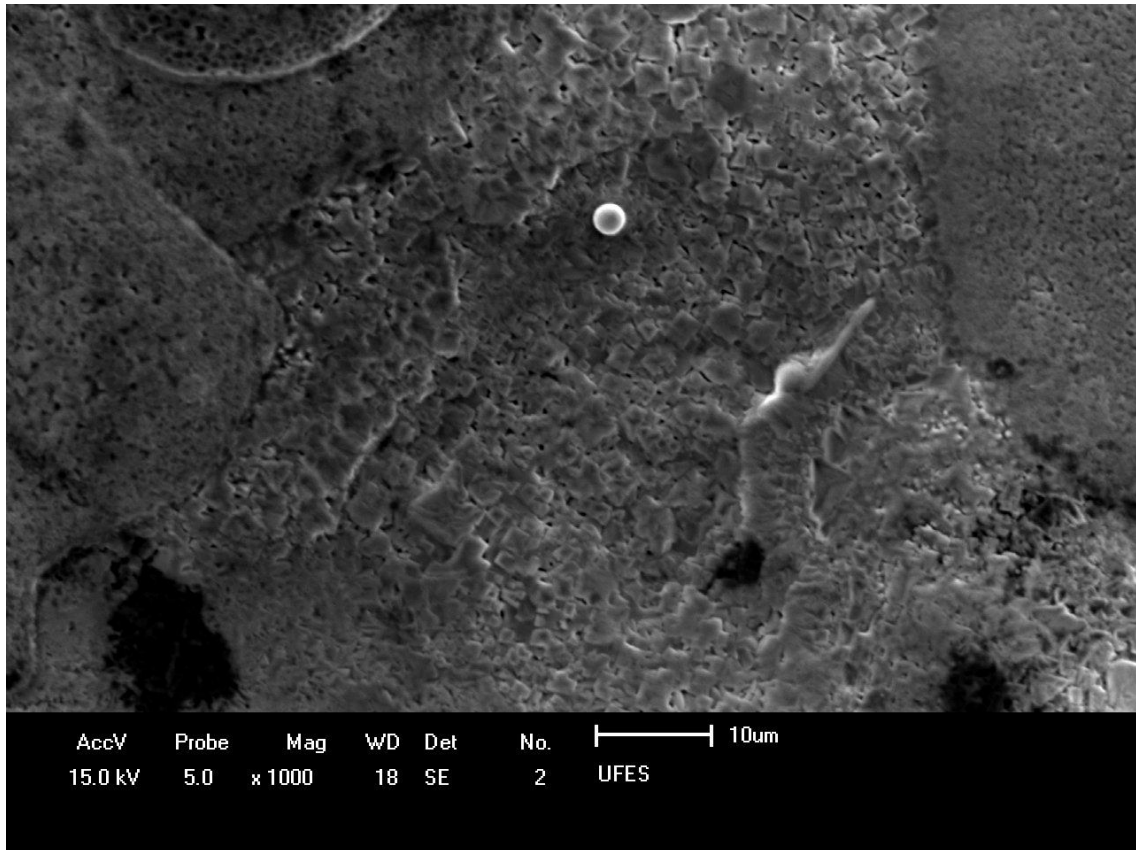


Figura 39 - Imagem de microscopia do filme A5 com ampliação de 1000 vezes.

A Figura 40 a seguir enfatiza a existência da baixa conectividade em algumas partes do filme. Essa baixa conectividade pode afetar as características supercondutoras do material. Pelo fato do filme não ser homogêneo, os buracos estão presentes apenas na parte central da imagem, as bordas apresentam uma boa conexão.

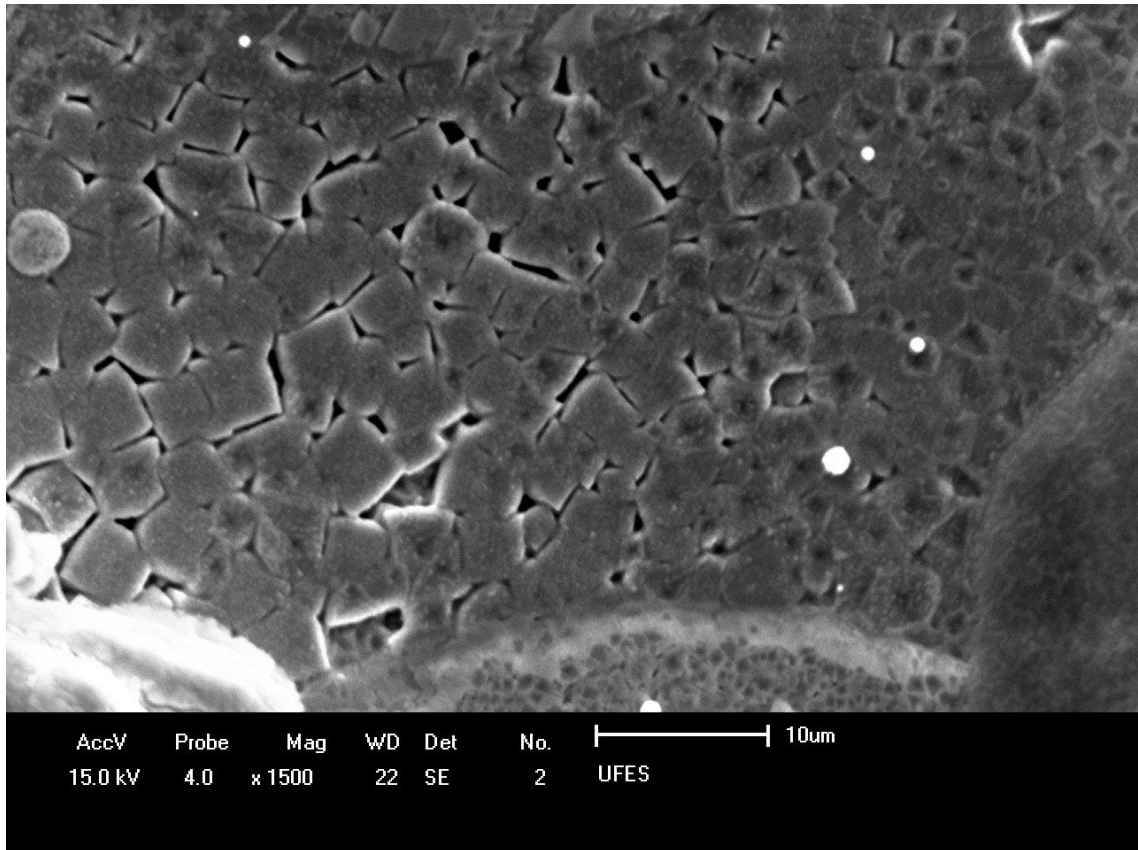


Figura 40 - Imagem de microscopia do filme A5 com ampliação de 1500 vezes.

4.2.2 Filme B5

Para o filme B5 são mostradas três imagens com 200, 600 e 1000 vezes de ampliação. A primeira imagem do filme com ampliação de 200 vezes, pode ser vista na Figura 41. Neste filme não são vistas regiões limítrofes dos *splats* ou trincas, o que indica que este filme foi depositado no regime B. A presença de várias elevações sobre a superfície indica que nesta região a taxa de deposição deve ter sido alta. Há a presença de cristais bem definidos ao fundo, ligados pela parte que ficou líquida. Assim, para este filme se conclui que não houve fusão em excesso do precursor e a temperatura do substrato estava adequada. Observa-se que as partes mais externas das partículas se liquefizeram e escorreram, ligaram-se as camadas já depositadas do material.

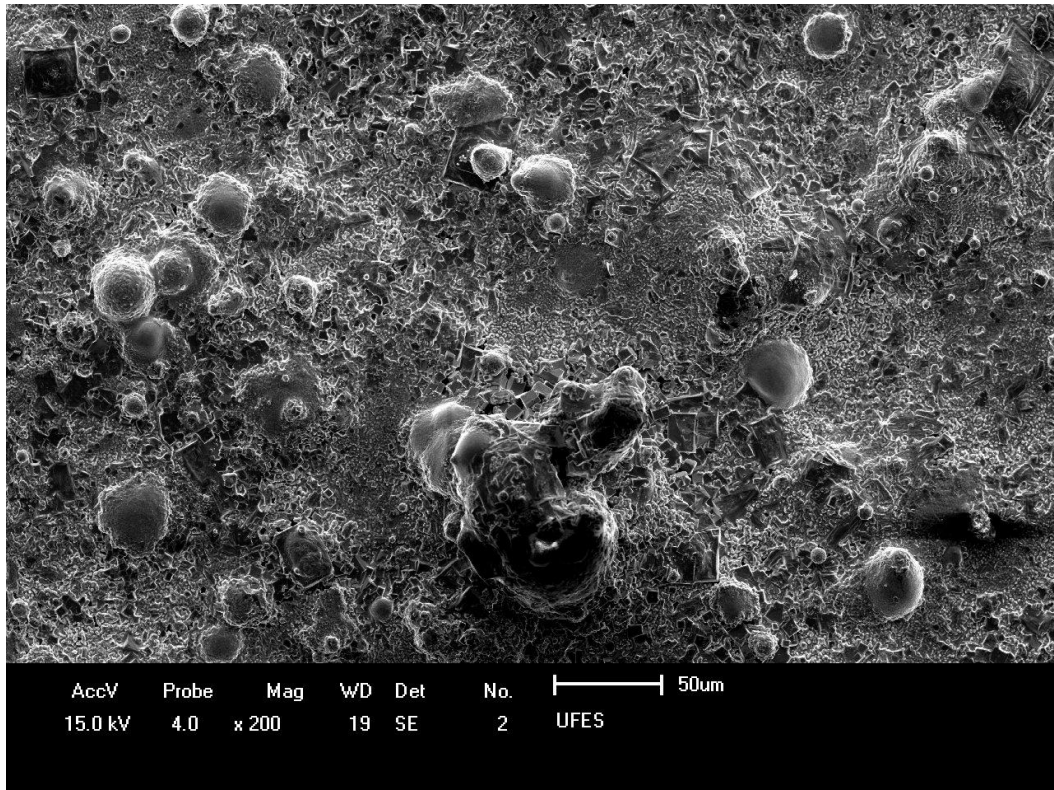


Figura 41 - Microscopia eletrônica de varredura do filme B5 com ampliação de 200 vezes.

Com uma ampliação da imagem anterior, cerca de 600 vezes, a Figura 42 mostra que os grãos foram bem formados e com uma boa ligação.

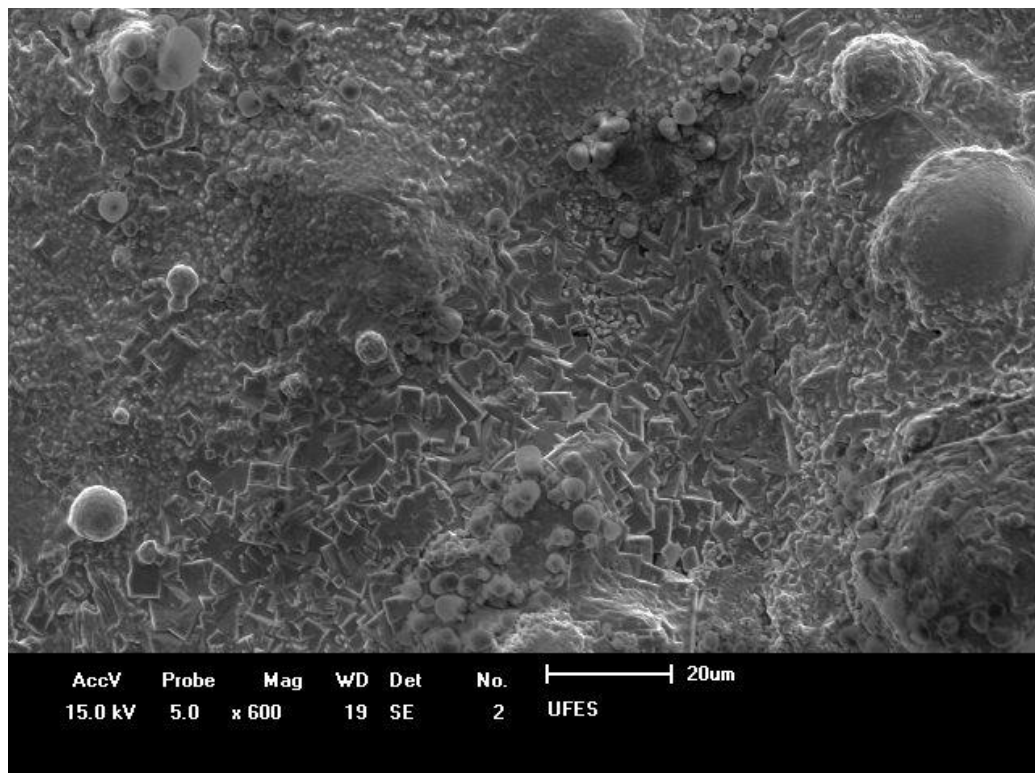


Figura 42 - Microscopia eletrônica de varredura do filme B5 com ampliação de 600 vezes.

Na Figura 43, com uma ampliação ainda maior, 1.000 vezes, além da boa conectividade entre grãos, ainda podem ser vistos alguns buracos, que por sua vez podem piorar as características supercondutoras da amostra dificultando o deslocamento dos elétrons.

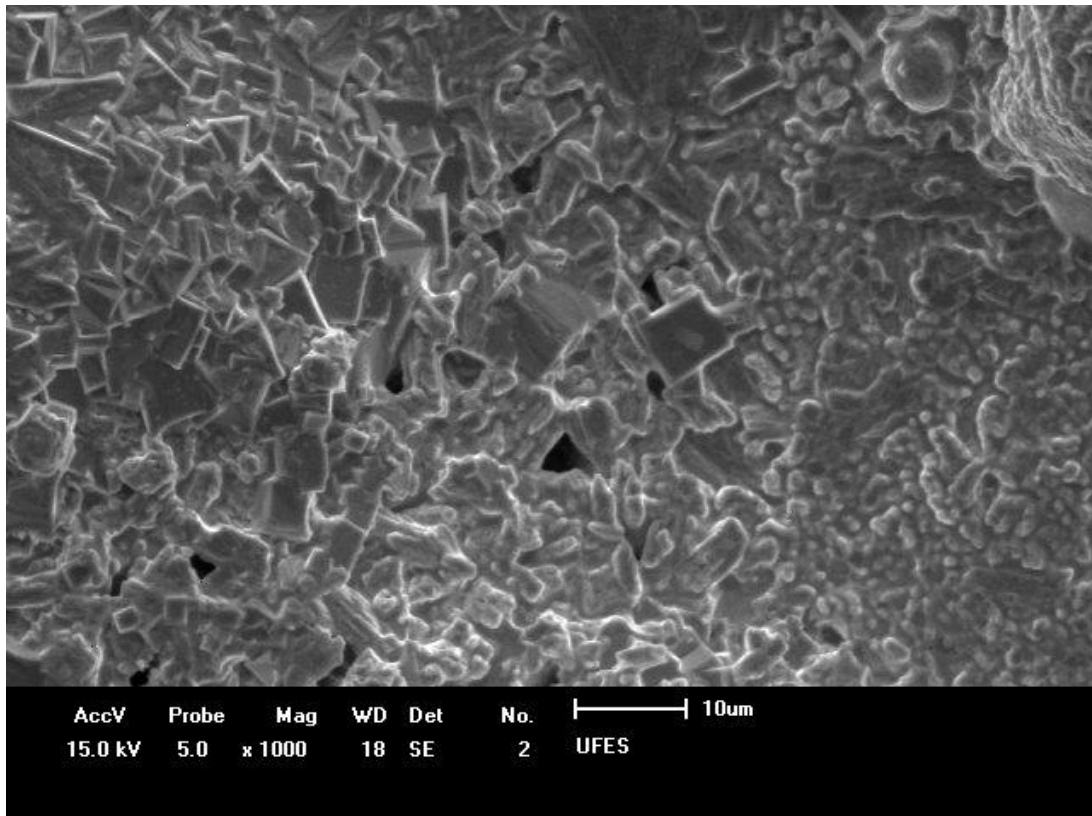


Figura 43 - Microscopia eletrônica de varredura do filme B5 com ampliação de 1.000 vezes.

Com o objetivo de observar o perfil do filme, o mesmo foi embutido em resina, polido e metalizado para aquisição da imagem. Uma imagem com uma ampliação de 450x pode ser vista na Figura 44. No lado esquerdo da figura está a resina utilizada de suporte, do lado direito o aço inox 304 usado com substrato e na parte central da figura o filme. O filme apresentou ótima aderência ao substrato, uma espessura média de 40 (9) μm , boa conectividade entre os *splats* e a presença de buracos, que é característico da técnica utilizada. Em uma parte do filme observa-se a formação de duas camadas, que provavelmente foram formadas pela utilização de dois passes.

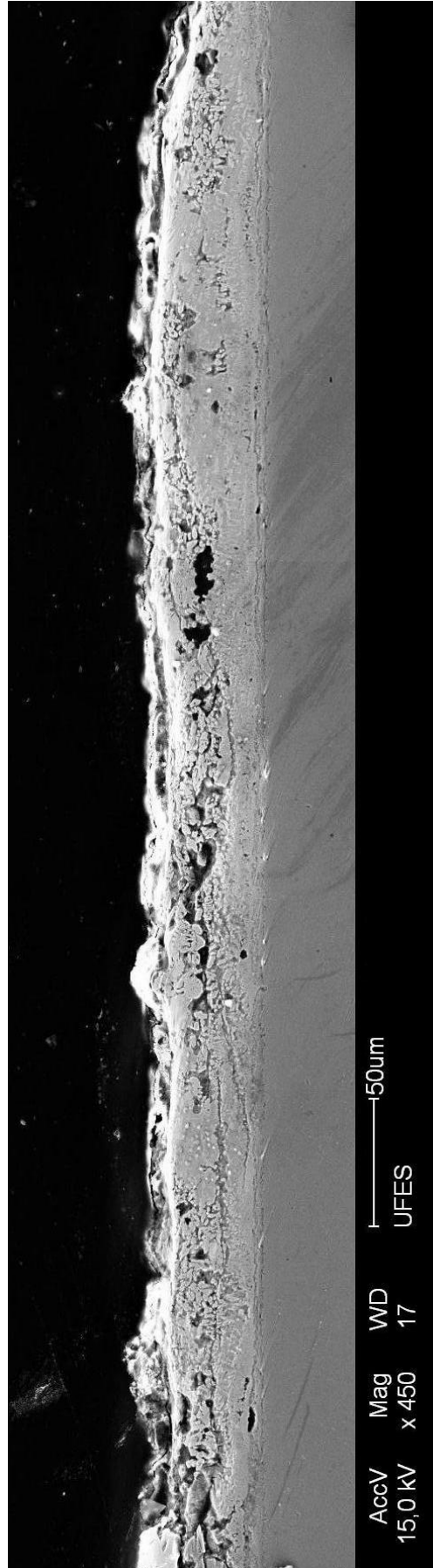


Figura 44 - Corte transversal do filme B5 com ampliação de 450 vezes.

Durante a deposição as partículas no estado plástico colide com as anteriores que ainda não solidificaram promovendo uma ligação química. Isso não ocorreu na segunda passada, quando as partículas que chegavam, encontravam as anteriores já sólidas, assim não promovendo esta ligação química. Essa rachadura ao longo do filme poderia ser evitada utilizando apenas um passe.

4.2.3 Filme C5

Para o filme C5 foram feitas duas imagens, com ampliação de 500 e 1500 vezes de ampliação. No filme há uma grande diversidade de formas. Na Figura 45 podem ser vistas regiões de cristais bem formados com boa ligação, um caso de *splat*, regiões com partículas que não se liquefizeram durante a deposição e regiões com grande número de buracos na parte mais central.

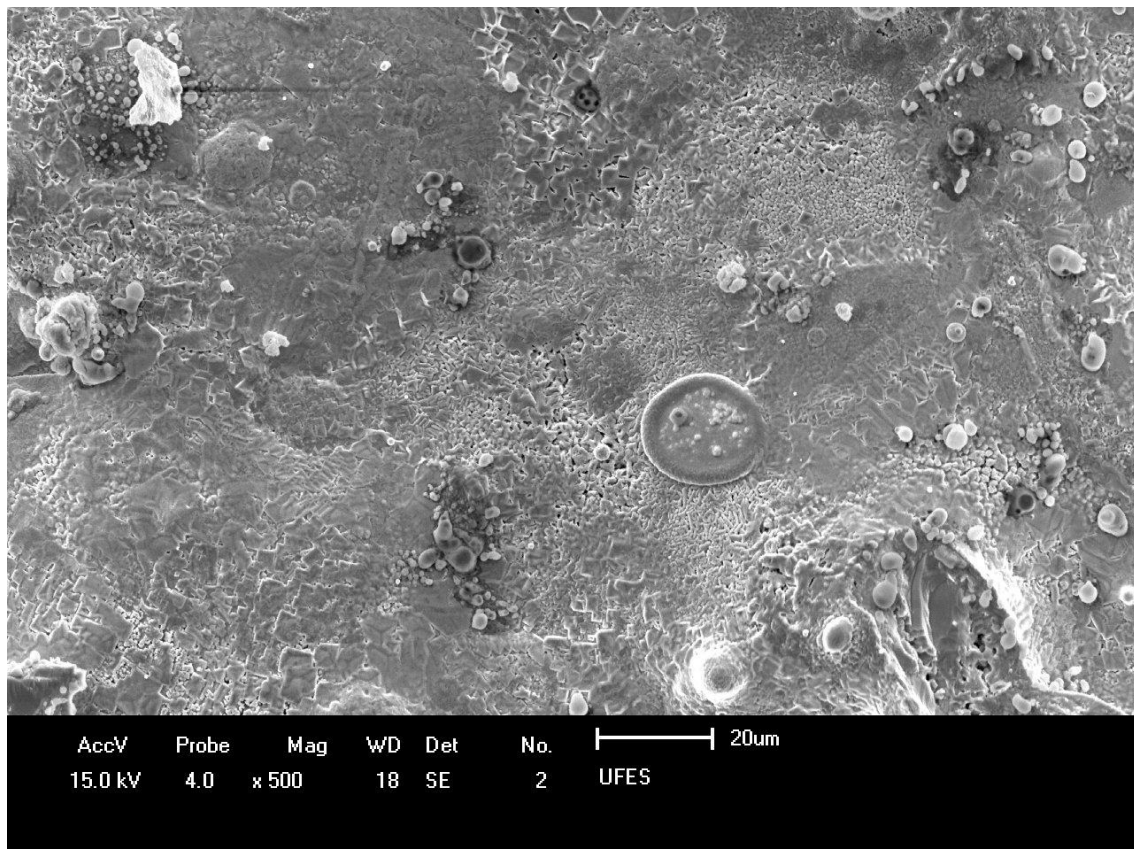


Figura 45 - Microscopia eletrônica de varredura do filme C5 com ampliação de 500 vezes.

A Figura 46 é uma ampliação da região central da figura anterior, onde podem ser vistas com mais ênfase a região do *splat* e a região de maior concentração de buracos no filme. O grande número de buracos na estrutura do filme pode fazer com que algumas de suas características sejam afetadas como, por exemplo, sua temperatura crítica.

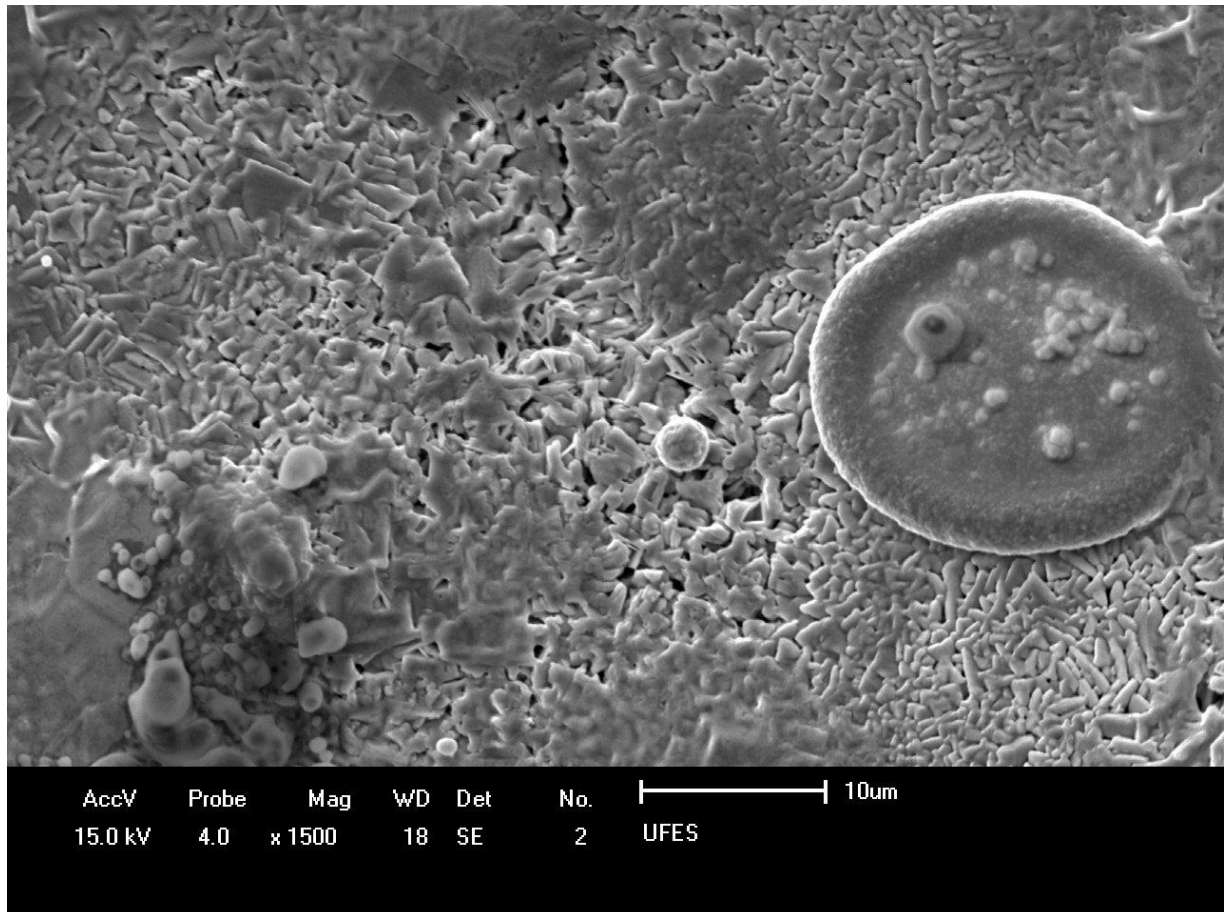


Figura 46 - Microscopia eletrônica de varredura do filme C5 com ampliação de 1.500 vezes.

4.2.4 Filme D4

Para o filme D4 são apresentadas duas imagens com ampliação de 500 e 1200 vezes. O filme apresenta-se diferente dos demais, não há a presença de cristais bem formados ou *splats*. Dos filmes analisados até aqui foi o que esteve mais próximo da região central da tocha de plasma, tendo sido exposto a uma maior concentração de calor. A exposição das partículas a parte mais central da tocha de plasma provocou a degeneração dos cristais e a destruição da fase supercondutora.

Na Figura 47 pode ser vista uma imagem do filme com ampliação de 500 vezes.

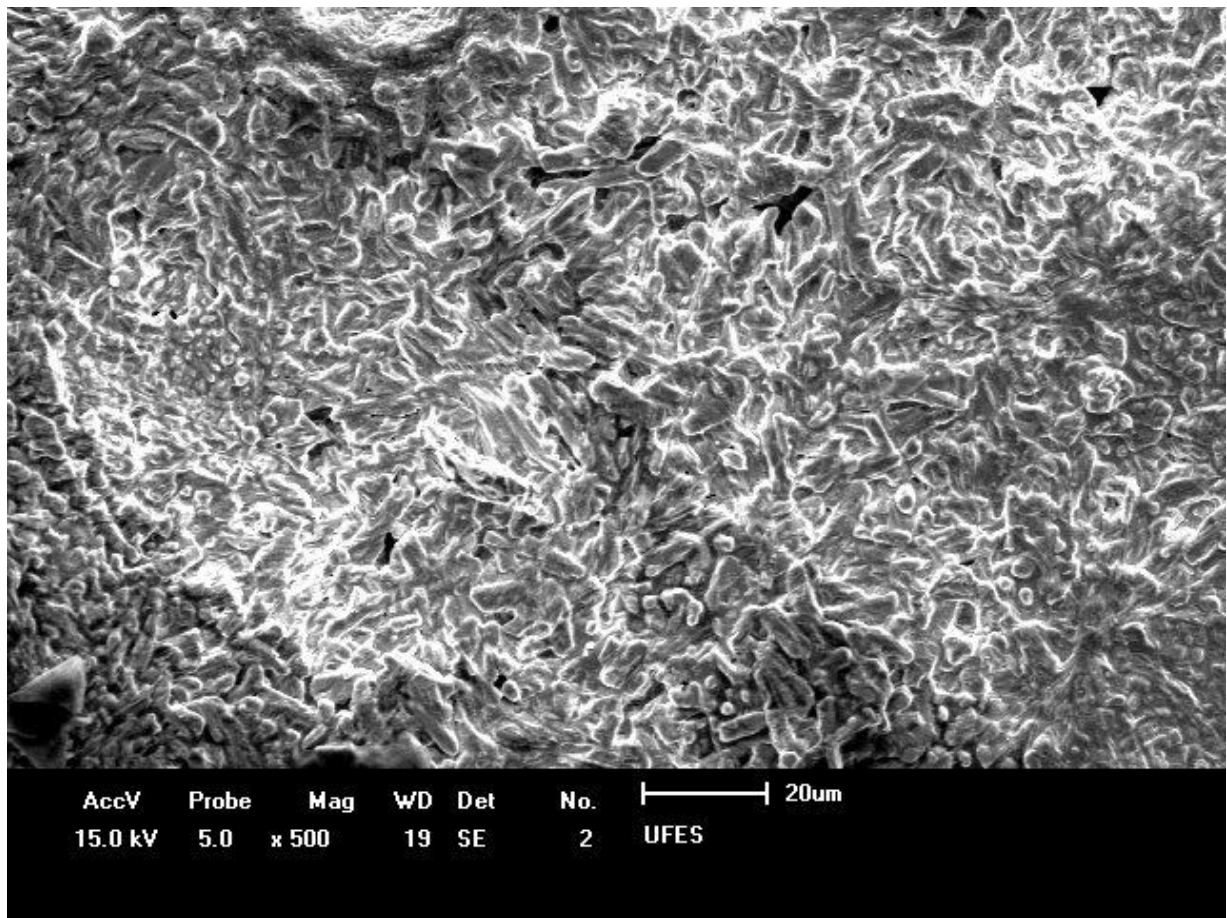


Figura 47 - Imagem de microscopia do filme D4 com ampliação de 500 vezes.

Uma ampliação da imagem anterior é apresentada na Figura 48, com ampliação de 1200 vezes, onde não são observados a presença de grãos nem de *splats*. Estas imagens são bem diferentes das anteriores. O modo como elas se apresentam, indica que houve um superaquecimento do supercondutor, provocando sua decomposição, levando o material a formar óxidos. Normalmente os óxidos são isolantes, e materiais isolantes quando observados em MEV, provocam o efeito de carregamento, que é o acúmulo de carga em determinadas regiões. Esse acúmulo de carga provoca descargas esporádicas que geram imagens com partes brancas e sem definição, como visto nas imagens do filme D4.

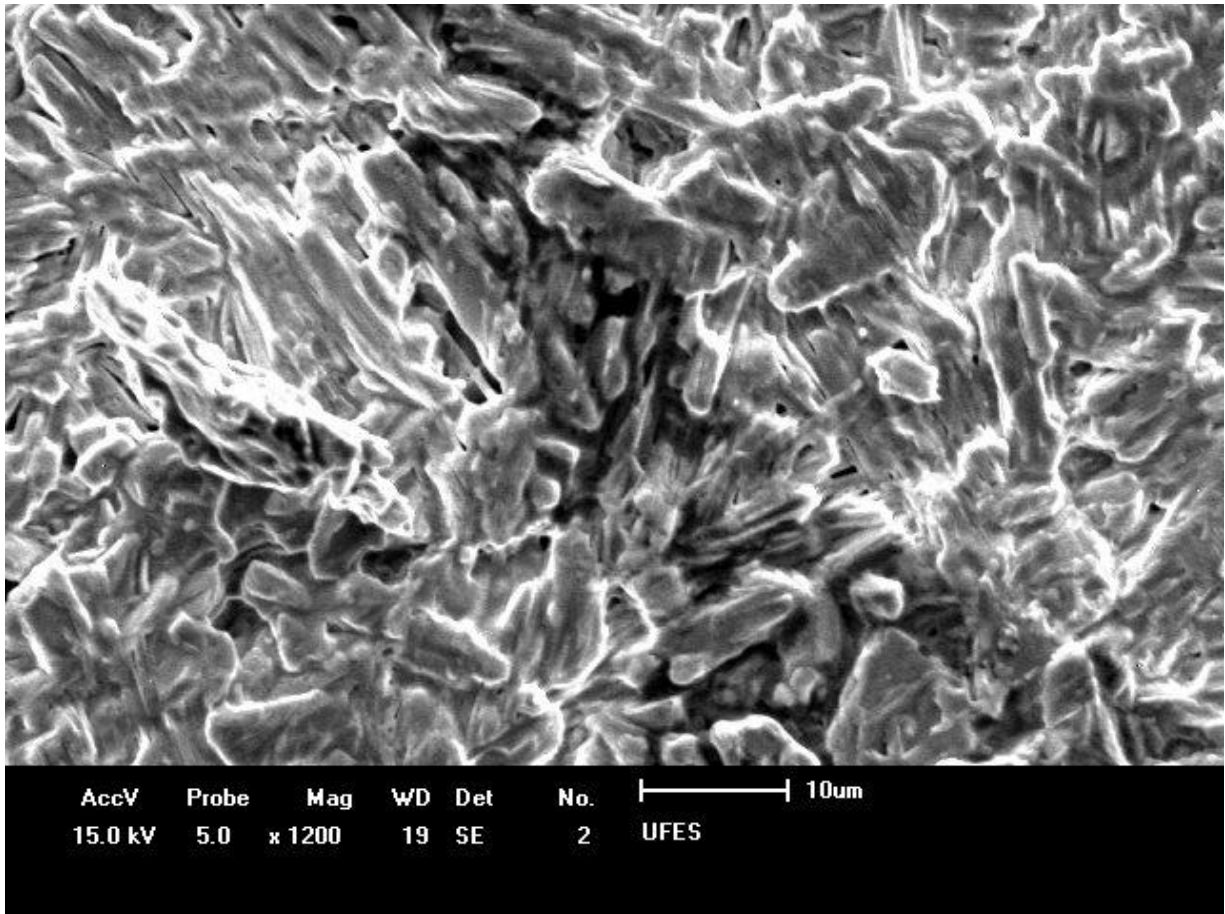


Figura 48 - Imagem de microscopia do filme D4 com ampliação de 1200 vezes.

4.3 RESISTIVIDADE AC A QUATRO PONTAS

Os difratogramas de raios-X mostraram a presença da fase supercondutora em todos os filmes analisados até agora, mesmo que em baixa intensidade como é o caso do filme D4. Agora serão mostradas as medidas de resistividade em função da temperatura para os quatro filmes analisados. Para a análise de resistividade, alguns filmes foram metalizados com o objetivo de melhorar o contato entre o filme e a ponta de prova do equipamento.

4.3.1 Filme A5

Por apresentar melhor aparência, ao menos visualmente, o filme A5 foi um dos primeiros a ser escolhido para medida de resistividade. Objetivando melhorar os contatos entre o filme e o a ponta de prova, o filme foi metalizado. Esse processo foi realizado também em outros filmes. Após a metalização o filme foi disposto na ponta de prova e aplicado índio entre os fios da ponta de prova e os contatos da metalização do filme. Feito isso foi iniciada a medida de resistividade. O gráfico de resistividade em função da temperatura do filme A5 é apresentado na Figura 49.

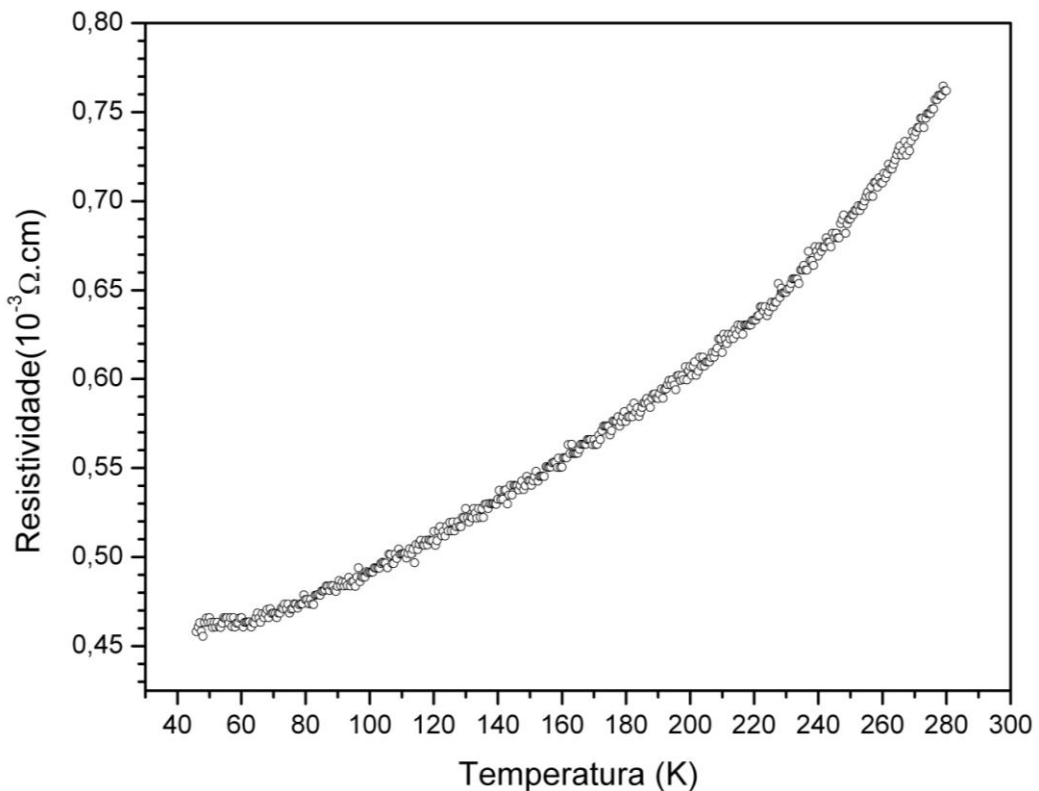


Figura 49 - Resistência em função da temperatura do filme A5.

A medida de resistividade do filme A5 não revelou comportamento supercondutor. O gráfico mostra uma tendência ao comportamento metálico onde a resistividade aumenta com o aumento da temperatura. O comportamento não supercondutor do filme pode ter sido provocado pela metalização, onde as partes do material depositado entraram em contato direto com o substrato metálico, criando um caminho alternativo para a corrente através do aço inox, fazendo com que a supercondutividade não fosse observada.

4.3.2 Filme B5

Não houve metalização no filme B5. Aplicou-se índio entre o fio da ponta de prova e o filme para melhorar o contato com o aparelho. E apresentada na Figura 50 as medidas de resistividade em função da temperatura do filme.

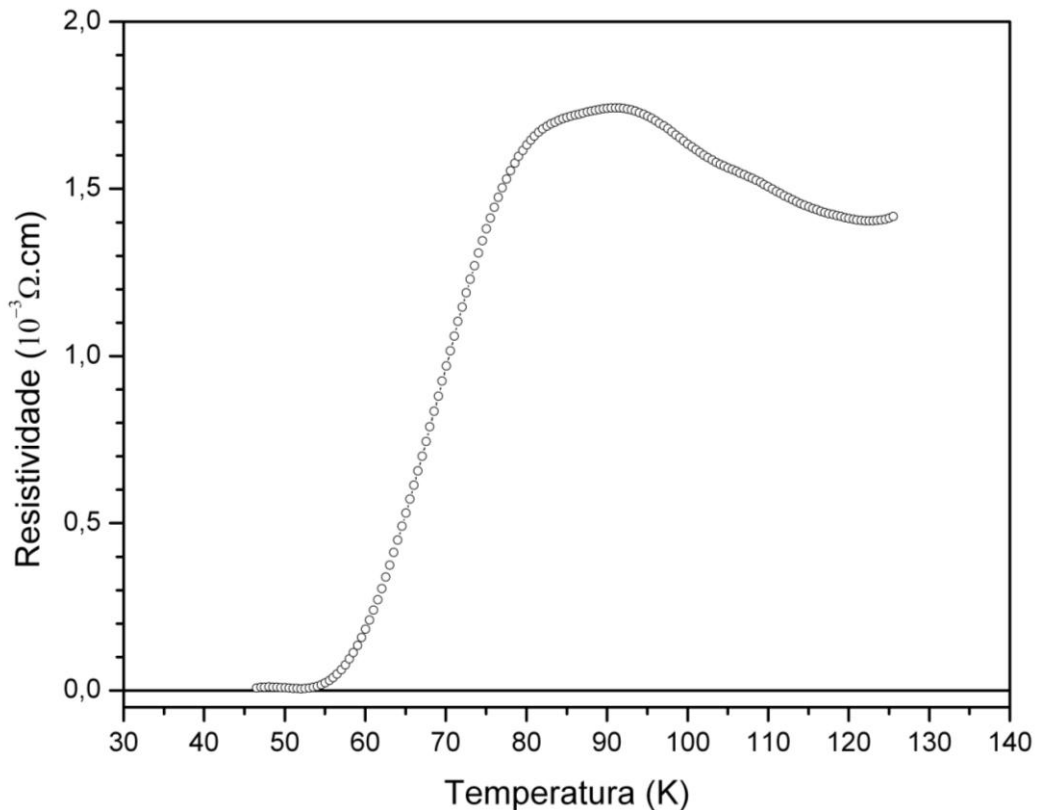


Figura 50 - Resistividade elétrica em função da temperatura do filme B5.

As medidas foram realizadas com frequência de 43Hz e tensão de 10mV gerando uma corrente de 178,6 μA . Os cálculos de densidade de corrente do filme B5 revelaram uma corrente muito superior a corrente da amostra supercondutora, ficando em $1,9 \times 10^2 \text{ A/m}^2$.

A análise Lorenziana da derivada do filme pode ser vista na Figura 51 e indica como ponto de máximo o valor de 68,9 K. Valor muito inferior ao da amostra supercondutora original. Além dos cálculos da T_c média, foram realizados também cálculos de valor da T_c superior e T_c zero. O valor da temperatura crítica superior encontrada foi de 90,7 K e $T_c(0) = 52,0$ K. O valor da T_c superior diferencia-se do valor encontrado na amostra supercondutora cerca de 6 K, já a T_c zero é aproximadamente o dobro, 12 K. A diferença do valor da T_c obtida através da análise

de derivada foi bem inferior, 19,5 K. A análise Lorenziana realizada na derivada do gráfico de medida de resistividade pode ser observada na Figura 51.

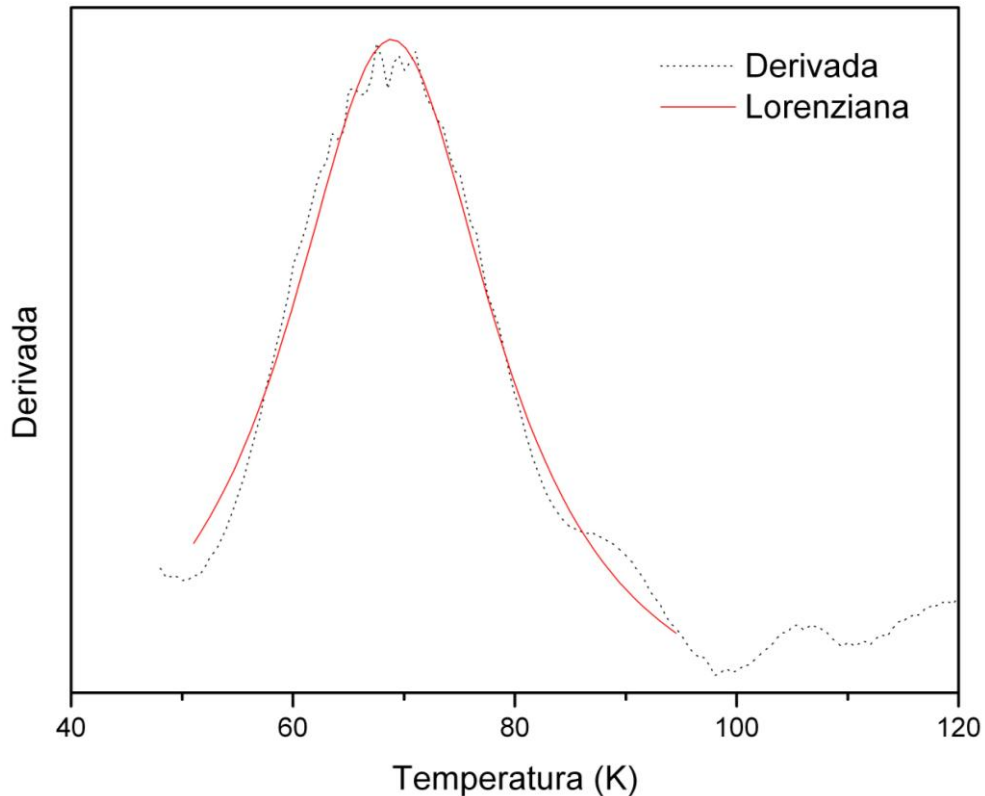


Figura 51 - Derivada da resistividade elétrica do filme B5 em função da temperatura.

4.3.3 Filme C5

Apresentam-se na Figura 52 as medidas de resistividade em função da temperatura do filme C5. O filme C5, assim como o B5, não foi metalizado. A medida da resistividade do filme C5 foi realizada com tensão de 10mV do *Lock-in*, produzindo uma corrente 24,4 mA através da amostra quando supercondutora e frequência de 43 Hz. A derivada da resistividade em função da temperatura apresenta-se na Figura 53. Nela encontra-se pela análise Lorenziana o valor de 55,5 K como valor de máximo da função. Muito inferior ao valor de 88,4 K encontrado para a amostra supercondutora. Foram encontrados também 88,0 K como valor da T_c superior e 52,0 K como valor da T_c zero. O que indica que o filme B5 possui melhores características supercondutoras.

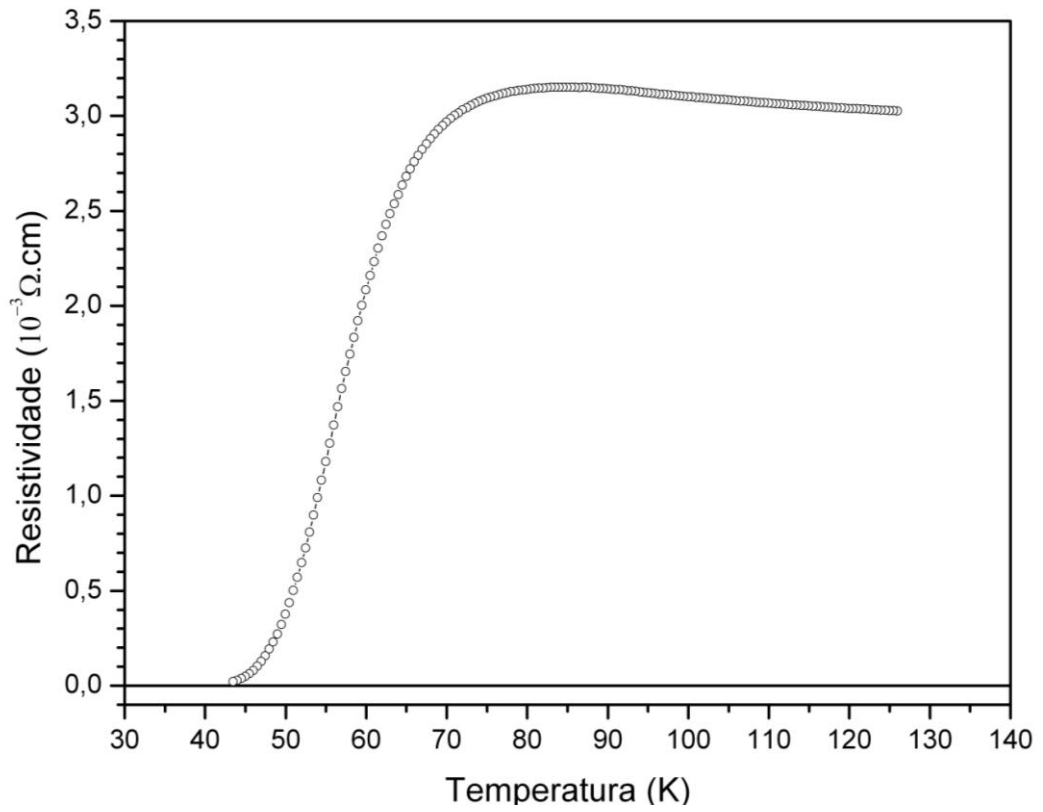


Figura 52 - Resistividade elétrica em função da temperatura do filme C5.

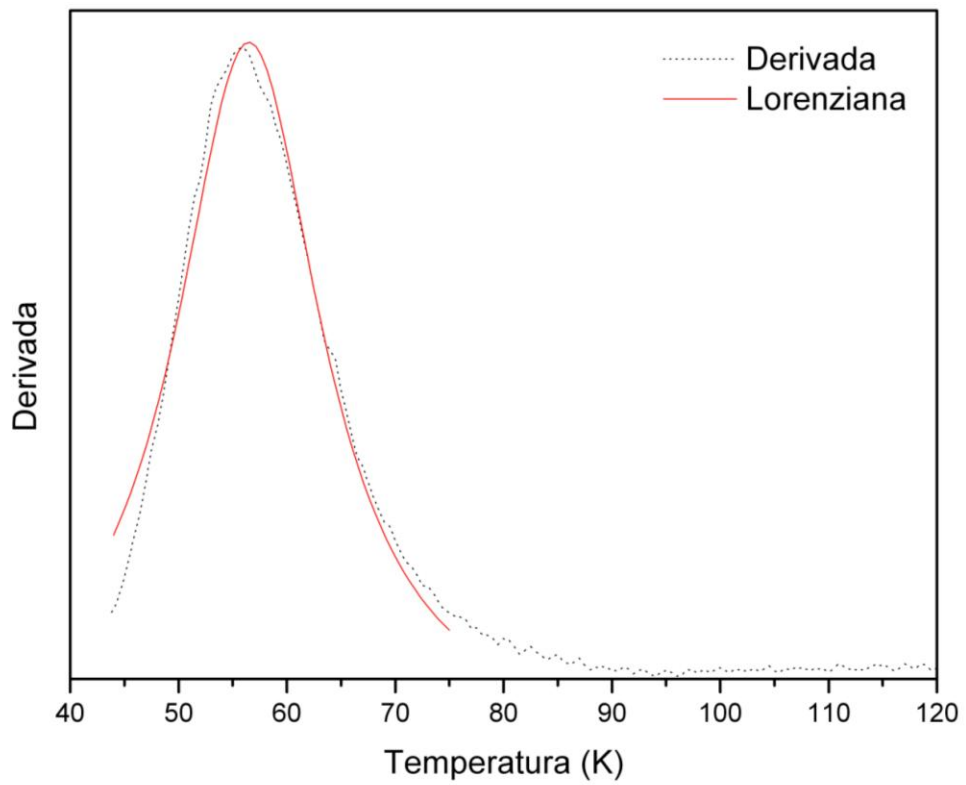


Figura 53 - Derivada da resistividade elétrica do filme C5 em função da temperatura.

4.3.4 Filme D4

Apresentam-se na Figura 54 as medidas de resistividade em função da temperatura do filme D5. O filme D4 assim como o filme A5 não apresentou características supercondutoras. As análises de raios-X dele apresentaram o maior número de impurezas e baixa intensidade relativa aos picos de difração de Bragg associadas à fase supercondutora Sm123 após a oxigenação. Além disso, as imagens de microscopia indicam a decomposição do material, destruindo a fase supercondutora. Além disso, outro fator que deixa dúvida é que o filme D4 assim como o filme A5 foi metalizado. Coincidência ou não, ambos apresentam os mesmos resultados.

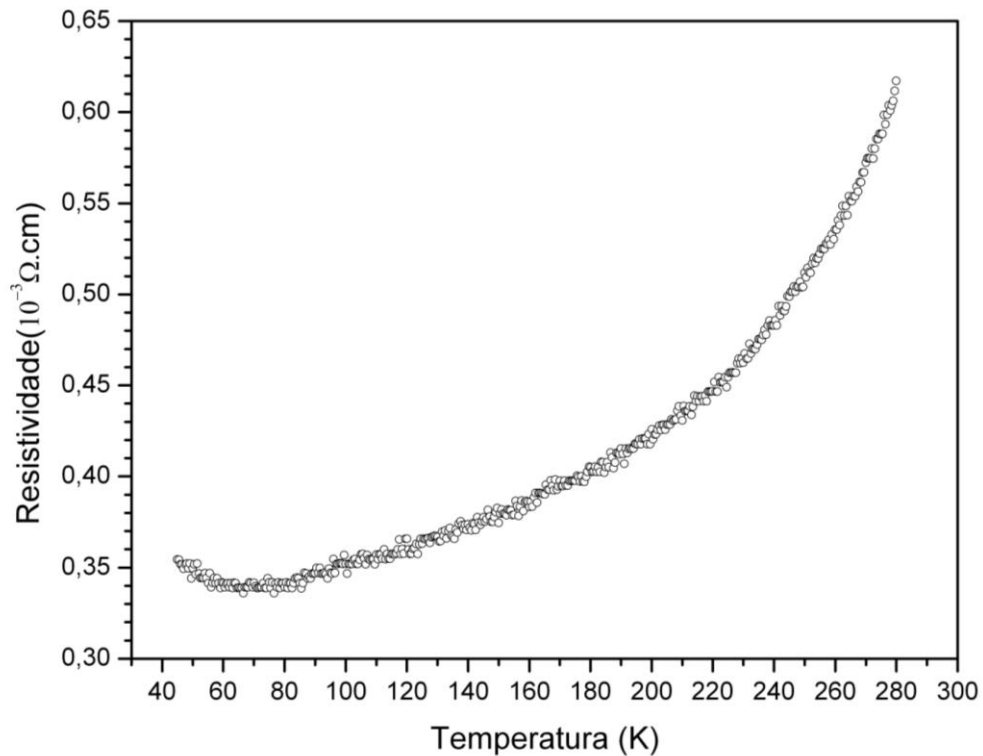


Figura 54 - Resistência elétrica em função da temperatura do filme D4.

Tabela 3: Comparação entre as temperaturas crítica, largura de transição e densidade de corrente da amostra supercondutora e dos filmes.

	T_c^{MED} (K)	T_c^{SUP} (K)	$T_c(0)$ (K)	ΔL (K)	d_{COR} (A/m ²)
Amostra Supercondutora	88,4	96,9	63,9	33,0	0,025
Filme B5	69,0	90,7	52,0	38,7	190
Filme C5	55,5	88,0	43,5	44,5	-----

5 CONCLUSÕES

Foram produzidos filmes espessos supercondutores de Sm123 em substrato de aço inox, usando a técnica de plasma spray.

O uso do regime B permitiu que houvesse fusão entre as partículas depositadas, sendo essa uma condição fundamental para produção de filmes supercondutores.

Os filmes foram oxigenados à 480°C, reabsorvendo parte do oxigênio retirado durante a deposição.

Medidas de raios-X mostraram que parte do material depositado ficou amorfo devido ao rápido ciclo térmico. As medidas de resistividade AC mostraram que houve uma diminuição da temperatura crítica para as melhores amostras. Isto indica que, deveriam ser tentados novos tratamentos térmicos a temperaturas superiores, para que aumentasse o grau de cristalinidade do filme. Como neste trabalho não foram usadas camadas de isolamento, não se sabe ainda em que valores de temperatura e tempo a amostra pode ser retratada, sem que o filme seja contaminado pelo substrato.

A visão lateral do filme mostra que em algumas partes do filme houve uma divisão entre as duas passadas do spray. O que indica que a deposição ocorreu no regime B e que não houve conectividade entre elas, isso porque quando ocorreu a segunda passada a primeira já havia se solidificado. Desta forma não se deve fazer mais de uma passada durante a deposição. Para se aumentar a espessura do filme, deve-se diminuir a velocidade de varredura da tocha de plasma.

Houve superaquecimento dos filmes, principalmente nas partes mais centrais do porta substrato, o que indica que se deve aumentar a distância entre a tocha e o substrato. Este superaquecimento pode provocar a decomposição do filme e até mesmo fazê-lo soltar-se do substrato.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar a distância de deposição
- Estudar temperaturas mais altas, para recristalização do supercondutor sem que haja contaminação pelo substrato.
- Depositar *buffer layer* (camada isolante) com o objetivo de realizar tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 480° C.
- Testar o uso de filmes em limitadores de corrente.

6 REFERÊNCIAS

- [1] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ed Guanabara Dois S.A., 1978.
- [2] ROSE-INNES, A. C.; RHODERICK, E. H. **Introduction to Superconductivity**. 2. ed. Tarrytown: Pergamon Press plc, 1994.
- [3] OSTERMANN, F.; PUREUR, P. **Supercondutividade**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [4] MACHADO, K. **Teoria do eletromagnetismo vol. 2**. 1. ed. Paraná: Ed UEPG, 2002.
- [5] Revista Brasileira Ensino de Física, São Paulo, vol.23, no.4, Dez. 2001.
- [6] TINKHAM, M. **Introduction to superconductivity**, McGraw-Hill, 1975.
- [7] HIRAKAWA, M.; INADAMA, S.; KIKUKAWA, K.; SUZUKI, E.; NAKASIMA, H. **Physica C**, v.392-396, p.773, 2003.
- [8] BERNARDZ, J.G.;MULLER, K. A. **Z. Phys. B**, v. 12, p. 120, 1986.
- [9] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; FAO, L.; HUANG, Z. J.; QANG, Y. Q.; CHU, C, W. **Phys. Rev. Lett.** V.58, p. 908, 1987.
- [10] OKA, T.; ITOH, Y.; YANAGI, Y.; TANAKA, H.; TADASHIMA, S.; YAMADA, Y.; MIZUTANI, U. **Physica C**, v. 200, p. 55, 1992.
- [11] YAMADA, T.; IKUTA, H.; YOSHIKAWA, M.; YANAGI, Y.; ITOH, Y.; OKA, T.; MIZUTANI, U. **Physica C**, v. 378, p. 713, 2002.

- [12] SANKAWA, I.; KONAKA, T.; MATSUURA, T.; HIGASHI, T.; ISHIHARA, T., **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 6, p. L1092-L1093, 1988.
- [13] SANKAWA, I.; KONAKA, T.; MATSUURA, T.; ISHIHARA, T., **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 27, n. 6, p. L1083-L1085, 1988.
- [14] SURYANARAYANAN, R.; BOUANANI, A. M.; BRUN, G.; BHANDAGR, G. T.; GOROCHOV, O., **Physica C**, v. 162-164, p. 139-140, 1989.
- [15] D. CASTELLO, D.; FONTCUBERTA, J.; PONT, M.; MUÑOZ, J. S., **Cryogenics**, v. 32, p. 1104-1108, 1992.
- [16] CUNHA, A. G.; ORLANDO, M. T. D.; EMMERICH, F. C.; LARICA, C.; BAGGIO-SAITOVICH, E. M., **Physica C**, v. 282-287, p. 489-490, 1997.
- [17] ESIBYAN, E. **Plasma-arc equipment**. Moscow: Mir Publishers, 1987.
- [18] BOULOS, M.I.; FAUCHAIS, P.; PFENDER, E. **Thermal Plasma Fundamentals and Applications**. Volume 1, New York: Plenum Press, 1994.
- [19] PFENDER, E. **Electric arcs and arc gas heaters**. V. 1, 1978.
- [20] CUNHA, A. G. **Desenvolvimento de uma sonda de entalpia e aplicação ao maçarico de plasma**. 1988. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988.
- [21] ZUCOLOTTO Jr, C. G. **Geração de hidrogênio e negro de fumo pela pirólise do gás natural utilizando uma tocha de plasma**. 2006. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.

- [22] da SILVA, S. N.;BRANCO, J. R. T.;PEREIRA, M. de M. Avaliação da influência dos parâmetros de spray a plasma sobre a cristalinidade de recobrimento de hidroxiapatita. **Cerâmica**, São Paulo, vol.45, n.295, 1999.
- [23] EISBERG, R.;RESNICK, R. **Física Quântica**. 17ª Tiragem, Rio de Janeiro: Campus, 1979.
- [24] JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 2. ed. Nova York: Wiley, 1974.
- [25] ASHCROFT, N. M.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. 1. ed. EDP Sciences, 1976.
- [26] Scanning Microscope JSM-35CF, Manual de manutenção do Microscópio de Varredura eletrônica Jeol 35.
- [27] <<http://fap01.if.usp.br/~lff/mev.html>> Acessado em: 03 set. 2007
- [28] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, 2002.
- [29] PCPDFWIN. **Internacional Center For Diffraction Data**, Veriosn 1.20 JCPDS, September, 1996.
- [30] BEARDONE, W. **Efeito do tempo de oxigenação sobre as propriedades supercondutoras do composto $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em atmosfera de ar e ozônio**. 2005. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2005.
- [31] NAKAMURA, M.; KRAUNS, C.; YAMADA, Y.; SHIOHARA, Y. **J. Cryst. Growth**, v. 166, p. 859, 1996.
- [32] PLACKOWSKI, T.; SULKOWSKI, C.; BUKOWSKI, Z.; WLOSEWICZ, D.; RO-GACKI, K. **Physica C**, v. 254, p. 331, 1995.

- [33] PLACKOWSKI, T.; SULKOWSKI, C.; WLOSEWICZ, D.; WNUK, J. **Physica C**, v. 300, p. 184, 1998.