

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**CLEITON KENUP PIUMBINI**

Relação entre o transporte elétrico e a estrutura  
de poros no sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .

VITÓRIA  
2013

CLEITON KENUP PIUMBINI

Relação entre o transporte elétrico e a estrutura  
de poros no sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada. Orientador: Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha. Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso.

VITÓRIA  
2013

CLEITON KENUP PIUMBINI

# Relação entre o transporte elétrico e a estrutura de poros no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada.

Apresentado em 29 de Janeiro de 2013.

## COMISSÃO EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior  
Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia  
de Lorena

---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Letícia Mendonça Ferreira  
Universidade Federal do ABC

---

Prof. Dr. Jair Carlos Checon Freitas  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Edson Passamani Caetano  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso  
Universidade Federal do Espírito Santo

À minha mãe.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alfredo Gonçalves Cunha por ter acreditado e me apoiado todos esses anos de UFES.

Ao Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso, pois ele é o principal responsável pela elaboração e conclusão desta tese.

Ao Prof. Dr. Wandelã Scopel por todo apoio e empenho na elaboração desta tese.

Ao Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas pelas discussões principalmente a respeito de porosidade.

Ao Prof. Dr. Armando Y. Takeuchi pela ajuda nas medidas de magnetização.

Ao Prof. Dr. Francisco G. Emmerich, por ter acredita e sido meu fiador na bolsa FAPES.

Aos demais professores do Departamento de Física da UFES, que me ajudaram ao longo de todos esses anos de estudo.

Ao Dr. Ângelo pelas medidas de suscetibilidade magnética.

A Dra. Ada Lopes pela ajuda na análise dos raios-X.

A Fernanda pela ajuda na produção das amostras de YBCO123.

Ao Dr. Miguel e Gustavo pelas discussões, principalmente a respeito de área superficial e porosidade.

Ao Dr. Dmitry pelo apoio na utilização do cluster.

Ao falecido Sr. Magno por todos os serviços prestado e pela boa conversa.

Aos amigos do LMC/LPT Rafael, Gilmar, Ewerton, Thierry, Jorge Renato, Sória.

A Suzy por me apoiar nesses últimos anos.

Ao amigos Aderilson, André, Arnobio, Cadu, Carlão, Colatina, Irapuã e Robson por estarem sempre ao meu lado e entenderem minha ausência nesses últimos anos.

Ao meu irmão Jean e minha filha Ana Luiza pelo apoio.

A ArcelorMital pelo nitrogênio líquido.

Ao Prof. Dr. Eustaquio V. R. Castro pelo apoio financeiro nestes últimos meses.

À FAPES e a Petrobras pelo apoio financeiro.

“Não importa o quão bom você é em alguma coisa, existem mais ou menos um milhão de pessoas melhores que você fazendo a mesma coisa.”

Homer Simpson

Publicações (período 2008-2013)  
Relacionadas ao conteúdo desta tese:

Piumbini, C. K.; Deleprani F.; Quispe-Marcatoma, J.; Takeuchi, A.; Scopel, W. L.; Lopez, A.; Cunha, A.; Gomes, A.; Gonzalez, J. L. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 25, p. 2315-2321, 2012.

Gonzalez, J. L.; Piumbini, C. K.; Scopel, W. L.; Deleprani F.; Gomes, A.; Cunha, A. **Ceramics International**, 2012, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.078>.

Gonzalez, J. L.; Piumbini, C. K.; Scopel, W. L.; Gomes, A.; Cunha, A. **Superconductors Science and Technology**, submetido, 2012.

## Resumo

Esta tese tem por objetivo o estudo da relação entre a densidade de corrente crítica de transporte e a estrutura de poros em amostras *bulk* do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . Para este fim, dois grupos de amostras foram preparados, um dopado com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e outro sintetizado em diferentes tempos. As amostras foram caracterizadas a partir de medidas de raios-X, magnetização, corrente crítica de transporte e estudo da estrutura de poros via sorção de  $\text{N}_2$ . Em ambos os sistemas, a dopagem e as condições de sínteses, não alteraram a temperatura crítica, porém modificaram a estrutura de poros. Com relação à densidade de corrente crítica de transporte, esse parâmetro não teve uma relação explícita com a porosidade no sistema  $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x$ , enquanto foi verificada uma forte correlação com a porosidade nas amostras sintetizadas em tempos diferentes. No intuito de melhor compreender a correlação entre densidade de corrente crítica de transporte e as características estruturais das amostras, foram realizadas simulações computacionais visando descrever o transporte elétrico em sistemas cerâmicos supercondutores. Para este fim, a estrutura granular dos sistemas investigados foi simulada mediante a segmentação do espaço, utilizando o método Voronoi. Os resultados das simulações computacionais mostram que é possível capturar a dependência da densidade de corrente crítica de transporte com as grandezas relevantes aos diferentes sistemas estudados nesta tese. Finalmente, esse trabalho mostra a importância de controlar a estrutura de poros, com o objetivo de otimizar as propriedades elétricas dos cupratos supercondutores cerâmicos, o qual é transcendente para possíveis aplicações tecnológicas destes sistemas.

Palavras-chave:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Corrente Crítica de transporte, Porosidade, Condições de Síntese.

## Abstract

The principal objective of this thesis is the study of the relationship between the transport critical current density and the pore structure in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  bulk samples. In order to perform the experimental work samples of two different systems were prepared. The first sintered system was  $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x$  while the second one was obtained through the use of different sintering conditions. The samples were characterized through X-ray, magnetic and transport critical current density measurements, besides  $\text{N}_2$  sorption analysis. In both systems, the doping and the different sintering conditions modified the pore structure of the samples. For the  $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x$  system the transport critical current density did not depend on the pore structure, while in the second system this parameter showed a strong correlation with the principal features of the pore structure. In order to better understand the correlation between the electric transport and the structural properties of the specimens, it was developed a computational simulation aiming to incorporate the principal elements of the granular structure of ceramic samples. To this end, the granular simulated granular structure was obtained by a tessellation of the space through the Voronoi technique. The results of computer simulations show that it is possible to capture the dependence of the critical current density of transport with the relevant quantities to different systems studied in this thesis. Finally, this work shows the importance of controlling the pore structure in order to optimize the electrical properties of ceramic superconductors cuprates, which is transcendent to possible technological applications of these systems.

Key-words:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Transport Critical Current density, Pore Structure, Sintering Conditions.

## Lista de Figuras

Figura 1.1 - 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.....	18
Figura 1.2 - Variação de energia livre na região de contorno da interface normal-supercondutor.....	19
Figura 1.3 - 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 1.4 - Diagrama de fases de um cuprato supercondutor de alta $T_C$ . ....	21
Figura 2.1 - Curva tensão-corrente de amostras supercondutoras tipo II, no estado misto, imersas em campo magnético aplicado transversalmente. Onde o material da curve A é mais perfeito que o da B que por sua vez é mais perfeito que o da C [ 20]. ....	27
Figura 2.2 - Do lado esquerdo tem-se uma Imagem de Microscopia de Transmissão de uma amostra de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ com tilt de $8^\circ$ entre os grãos. Do lado direito, um desenho esquemático onde podem ser vistos os vórtices de Abrikosov dentro dos grãos e os deslocamento de fronteiras, os quais são indicados pelos quadrados [ 26]. ....	28
Figura 2.3 - Diagrama esquemático mostrando a cristalografia com (a) inclinação da fronteira “tilt” referente ao plano [001], (b) “tilt” em [100] e (c) rotação da fronteira “twist” em relação ao plano [100] [ 28]. ....	29
Figura 2.4 - Desenho esquemático da distorção da rede entre grão de Y123 [ 28]. ....	31
Figura 3.1 - Desenho esquemática de adsorção de gás em uma superfície porosa [ 51]. ....	41
Figura 3.2 – Seis tipos básicos de Isotermas segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada em 1987 [ 53]. ....	42
Figura 3.3 – Manta térmica utilizada durante a purga. ....	52
Figura 3.4 – Foto do equipamento Autosorb-1 utilizado para realizar as medidas de área superficial específica. ....	53
Figura 4.1 - Rampa de aquecimento e resfriamento na etapa de calcinação. .	55
Figura 4.2 – Rampa de aquecimento e resfriamento na etapa de síntese. ....	55
Figura 4.3 – Rampa de aquecimento e resfriamento na etapa de oxigenação. ....	56
Figura 4.4 – Ajuste de raios-x da amostra de Y123 sem dopagem e dopadas com 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 e 1,0 % de óxido de antimônio. ....	57
Figura 4.5 - Curva de magnetização em função da temperatura das amostra dopadas com óxido de antimônio. ....	60
Figura 4.6 – Isotermas de adsorção e dessorção das amostra de Y123 dopadas com $Sb_2O_3$ . ....	61
Figura 4.7 - Análise através do método BET 7 pontos para se obter a área superficial da amostra com diferentes dopagens de óxido de antimônio. ....	62
Figura 4.8 - Distribuição da área superficial dos poros em função da largura dos poros.....	64
Figura 4.9 - Distribuição do volume dos poros em função da largura dos poros. ....	64

Figura 4.10 - Distribuição da área superficial dos poros usando modelo BJH.	65
Figura 4.11 - Distribuição de volume de poros usando modelo BJH.....	66
Figura 4.12 – Gráficos dos Ajuste do Método Fractal. ....	67
Figura 4.13 - Corrente crítica das amostras dopadas com $Sb_2O_3$ em função da concentração. ....	71
Figura 5.1 - Raios-X das amostras produzidas com diferentes tempos de sinterização. ....	76
Figura 5.2 - Curva de magnetização em função da temperatura das amostras produzidas com diferentes tempos de síntese. ....	78
Figura 5.3 - Curva de Sorção e Dessorção das amostras de YBACO123 com	79
Figura 5.4 - Análise através do método BET (7 pontos) das curvas de .....	82
Figura 5.5 - Distribuição da área superficial dos poros em função da largura dos mesmos. ....	83
Figura 5.6 - Distribuição do volume dos poros em função da largura dos mesmos. ....	84
Figura 5.7 – Gráficos dos Ajuste do Método Fractal .....	85
Figura 5.8 - Gráficos da porosidade total ( $V_T$ ), da área específica ( $S_{BET}$ ).....	87
Figura 5.9 - Curvas voltagem-corrente a 77K, sem campo magnético externo.	91
Figura 5.10 - Dependência com o tempo de sinterização de $J_{CT}$ e alguns parâmetros correspondentes à estrutura de poros.....	92
Figura 6.1 - (a) estrutura real medida pela técnica EBSD numa fita supercondutora de YBCO123 com diferentes orientações entre grãos, (b) estrutura simulada através da técnica de Voronoi.....	99
Figura 6.2 - Distribuição de Mackenzie obtida conforme simulado no texto...	101
Figura 6.3 - Criação dos vértices de Voronoi. ....	104
Figura 6.4 - Criação das arestas que representam a corrente intragranular. .	105
Figura 6.5 - Construção das arestas intergranulares. ....	105
Figura 6.6 - Criação do ângulo de desorientação entre os grãos.....	106
Figura 6.7 - Número médio de contatos intergranulares e de contatos intergranulares por grão para o sistema 2D descrito no parágrafo anterior (Mackenzie). ....	108
Figura 6.8 - $J_{CT}/J_{C0}$ em função do número de grãos para o sistema 2D simulado e discutido neste item.....	109
Figura 6.9 - Número médio de contatos intergranulares e de contatos intergranulares por grão para o sistema simulado (caso 3D e distribuição de Mackenzie para os ângulos entre grãos).....	110
Figura 6.10 - $J_{CT}/J_{C0}$ em função do número de grãos para o sistema 3D simulado e discutido neste item.....	111
Figura 6.11 - Variação de $J_{CT}/J_{CT0}$ com $\sigma$ para diferentes simulações realizadas conforme os dados no parágrafo acima. ....	113
Figura 6.12 - Comportamento de $J_{CT}/J_{CT[0\% Sb_2O_3]}$ em função da concentração de $Sb_2O_3$ incorporado nas amostras. ....	115
Figura 6.13 - Comparação entra os valores de corrente crítica real e simulada, eliminando grãos. ....	118
Figura 6.14 – Comparação entra os valores de corrente crítica real e simulada, utilizado sigma.....	120

## Lista de Tabelas

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede e da estrutura granular das amostras com diferentes tempos de sinterização. ....	58
Tabela 4.2 – Resultados Obtidos para as amostras de Y123 com diferentes níveis de dopagem de $Sb_2O_3$ .....	68
Tabela 5.1 - Parâmetros de rede e da estrutura granular das amostras com diferentes tempos de sinterização. ....	77
Tabela 5.2 - Principais resultados encontrados neste capítulo. ....	86
Tabela 6.1 - Parâmetros da estrutura de poros e sua dependência com a concentração de $Sb_2O_3$ . ....	112
Tabela 6.2 - Parâmetros da estrutura de poros e sua dependência com o tempo de síntese. ....	114

## Sumário

Capítulo 1 .....	15
1.1 Introdução ao fenômeno da Supercondutividade .....	15
1.2 Supercondutores tipo I e tipo II .....	18
1.3 Cupratos supercondutores de alta temperatura crítica .....	20
1.4 Estado da arte das pesquisas em supercondutividade .....	22
Capítulo 2 .....	24
2.1 Corrente Crítica em supercondutores .....	24
2.1.1 Corrente Crítica em Supercondutores Tipo I .....	24
2.1.2 Corrente Crítica em Supercondutores Tipo II .....	25
2.2 Corrente Crítica em Amostras Policristalinas .....	28
2.2.1 Corrente crítica através de uma junção isolada .....	30
2.3 Dependência da corrente crítica de transporte com a estrutura granular no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .....	32
2.3.1 Dependência de $J_{CT}$ com a porosidade .....	32
2.3.2 Dependência de $J_{CT}$ com o tamanho de grão .....	34
2.4 Simulação de transporte elétrico em sistemas cerâmicos supercondutores .....	35
2.5 Objetivos da Tese .....	38
Capítulo 3 .....	40
3.1 Isotermas de Adsorção .....	40
3.1.1 Classificação das isotermas de adsorção .....	42
3.2 Porosidade .....	44
3.3 Área superficial e método BET .....	45
3.4 Distribuições de Poros .....	47
3.4.1 Método DFT .....	47
3.4.2 Método BJH .....	49
3.5 Coeficiente Fractal .....	49
3.6 Método DR .....	50
3.7 Detalhes experimentais .....	51
Capítulo 4 .....	54
4.1 Preparação das amostras .....	54
4.2 Caracterização estrutural das amostras .....	56
4.3 Caracterização da transição Supercondutora .....	59
4.4 Caracterização da estrutura de poros .....	60
4.4.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção .....	61
4.4.2 Área superficial específica .....	62
4.4.3 Distribuição de Poros através do método QSDFT .....	63
4.4.4 Método BJH .....	65
4.4.5 Coeficiente Fractal .....	67
4.4.6 Resumos das principais características da estrutura de poros .....	68
4.5 Discussão dos Resultados da estrutura de poros .....	68
4.6 Medidas de Corrente Crítica e relação com a concentração de $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$ .....	71
4.7 Conclusões Parciais .....	74
Capítulo 5 .....	75
5.1 Caracterização estrutural das amostras .....	75
5.2 Caracterização da transição Supercondutora .....	77
5.3 Caracterização da estrutura de poros .....	78
5.3.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção .....	78

5.3.2	Porosidade total.....	80
5.3.3	Microporosidade .....	80
5.3.4	Microporosidade pelo método de DR. ....	81
5.3.5	Área específica superficial .....	81
5.3.6	Distribuição de Poros. Método QSDFT.....	83
5.3.7	Coeficiente Fractal.....	84
5.3.8	Tamanho médio de poro.....	86
5.4	Resumo sobre a estrutura de poros .....	86
5.5	Discussão da estrutura de poros .....	87
5.6	Densidade de corrente crítica de transporte e relação com a estrutura de poros.....	90
5.7	Conclusões Parciais .....	94
Capítulo 6.....		95
6.1	Simulação do sistema físico e cálculo da corrente crítica de transporte	95
6.1.1	Construção da estrutura granular .....	97
6.1.2	Desorientação entre grãos .....	100
6.1.3	Distribuição de Mackenzie.....	101
6.1.4	Construção das fronteiras entre grãos.....	102
6.2	Calculo da corrente crítica de transporte.....	103
6.3	Exemplo da simulação de uma amostra com poucos grãos.....	104
6.4	Resultados: Caso 2D.....	106
6.5	Resultados: Caso 3D.....	109
6.6	Simulação dos resultados para as amostras do sistema ( $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ) <sub>1-x</sub> ( $Sb_2O_3$ ) <sub>x</sub> .....	111
6.7	Simulação dos resultados das amostras do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ obtidas com diferentes tempos de sinterização.....	115
6.8	Conclusões parciais.....	122
Capítulo 7.....		123
7.1	Conclusões.....	123
Capítulo 8.....		127
8.1	Referências .....	127

# Capítulo 1

## 1.1 Introdução ao fenômeno da Supercondutividade

Em 10 de julho de 1908, em seu laboratório na Universidade de Leiden, o grande físico holandês *Heike Kamerlingh Onnes* (1853–1926) conseguiu liquefazer o gás hélio, abrindo um novo capítulo na física de baixas temperaturas. Posteriormente, realizando experimentos em baixas temperaturas, sobre a dependência da resistência elétrica com a temperatura, ele descobriu, em seu laboratório em Leiden, que a resistividade DC do mercúrio caía bruscamente a zero quando a amostra era resfriada abaixo de 4,2K [1]. Um ano depois, *Onnes* descobriu que um campo magnético forte o suficiente faria com que a amostra deixasse de ser supercondutora [2]. Desta forma, surgia o fenômeno da supercondutividade. Na mesma época foram descobertos vários outros elementos metálicos, como o chumbo e o estanho, por exemplo, que exibiam também o fenômeno da supercondutividade. Atualmente, muitos sistemas de diferentes naturezas, puros ou compostos, apresentam o fenômeno, tornando o mesmo um tema obrigatório nos livros texto de física.

Em 1933, *Meissner* e *Ochsenfeld* descobriram a propriedade essencial do estado supercondutor: o diamagnetismo perfeito [3]. Eles provaram que o fluxo magnético é expelido do interior das amostras resfriadas abaixo da temperatura crítica em campos magnéticos externos fracos. Esta propriedade é essencial, pois ela caracteriza a supercondutividade como um estado novo da matéria, diferente de um condutor perfeito, onde também é possível obter um estado com resistência elétrica nula [4]. Portanto, ambas as propriedades surgindo abaixo de uma temperatura, chamada de crítica, definem as bases do fenômeno da supercondutividade.

O efeito *Meissner* abriu as portas para a primeira tentativa de estabelecer uma teoria sobre o fenômeno [5]. F. e H. London propuseram em 1934 um modelo de dois fluidos simples. O modelo de London explica fenomenologicamente o

efeito *Meissner* e prevê a existência de um comprimento de penetração ( $\lambda$ ), para o campo magnético estático dentro de um supercondutor. Em essência, um metal supercondutor, não repele totalmente o fluxo magnético de seu interior, na realidade, o fluxo penetra um comprimento  $\lambda$  e decresce a zero no centro do supercondutor [6].

Em 1950 *Vitaly Ginzburg* e *Lev Landau* propuseram uma teoria fenomenológica da supercondutividade [7]. Esta teoria supõe a transição do estado normal para o estado supercondutor como uma transição de fases desordem-ordem, onde o estado ordenado é caracterizado por um parâmetro de ordem supercondutora. A teoria GL leva ao conceito de comprimento de coerência. Essa abordagem acabou por ser surpreendentemente bem sucedida e pode ser usada para entender as características mais importantes de um material supercondutor.

Em 1957, *Alexei Abrikosov* estudando o comportamento do supercondutor em um campo magnético externo, descobriu que poderia distinguir dois tipos de supercondutores: Tipo I e Tipo II [8]. Enquanto o primeiro, expulsa completamente o fluxo magnético do seu interior, o último o faz apenas para baixos campos, mas deixa entrar parcialmente altos campos. Este efeito ou estado foi posteriormente comprovado experimentalmente e graças a ele alguns materiais supercondutores tipo II podem suportar campos magnéticos superiores a 10 Tesla. Os supercondutores do tipo-II são os de maior interesse para aplicações tecnológicas.

Também em 1957 *John Bardeen*, *Leon Cooper* e *Robert Schrieffer* propuseram a única teoria microscópica aceita para o fenômeno da supercondutividade [9]. Esta teoria, comumente chamada de teoria BCS, tem como sua base a interação de um gás de elétrons com ondas elásticas da rede cristalina, ou seja, interação elétron-fônon. Normalmente os elétrons de um gás, num metal, repelem-se mutuamente devido à força Colombiana, mas em determinadas condições, basta uma interação de atração entre eles para que o gás de elétrons se torne um condensado instável num estado supercondutor. Pode-se pensar um modelo bem fenomenológico, segundo o qual o meio é polarizado, devido à atração dos íons positivos da rede quando um elétron passa por ela, e

essa polarização atrai o segundo elétron de momento oposto [10]. Abaixo da temperatura crítica, a interação elétron-fônon permite a condensação de pares de Cooper, que são pares de elétrons com momentos e spins opostos. O estado condensado, formado por pares de elétrons, é formado abaixo de  $T_C$ , onde todos os pares de Cooper movem-se em um único movimento coerente, assim, uma perturbação local, como uma impureza, não pode dispersar um par individual [9]. A teoria BCS ainda fornece base para entender a supercondutividade em materiais “convencionais”.

Em 1962, Brian Josephson postulou o fascinante efeito quântico de tunelamento que deve ocorrer quando uma supercorrente tunela através de uma camada extremamente fina ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) de um isolante [11]. Esse procedimento foi confirmado, dentro de um ano, e o efeito é agora conhecido como efeito Josephson. A tecnologia de dispositivos supercondutores está baseada nesse efeito e vem evoluindo gradualmente, sendo que hoje a tecnologia da junção Josephson representa a base da promissora eletrônica supercondutora.

Em janeiro de 1986, *Georg Bednorz* e *Klaus Alex Muller*, pesquisadores da IBM, descobriram o primeiro *cuprato* supercondutor; o  $\text{LaBaCuO}$  com  $T_C \sim 30 \text{ K}$ . Posteriormente, em fevereiro de 1987, um grupo de pesquisa no Alabama e Houston, coordenados por *K. Wu* e *Paul Chu*, descobriram a cerâmica  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  com  $T_C = 92 \text{ K}$  [12]. Este foi o primeiro sistema com temperatura crítica superior à do nitrogênio líquido. Apenas um ano depois, no início de 1988, óxidos *cupratos* baseados em Bi e Tl foram descobertos com  $T_C = 110$  e  $125 \text{ K}$  respectivamente, desencadeando a bem conhecida “revolução da supercondutividade”, com uma explosão de pesquisas em diferentes laboratórios ao redor do mundo.

Recentemente surgiram os óxidos supercondutores à base de ferro, os quais apresentam temperaturas de transição altas, da ordem de  $\sim 50 \text{ K}$  [13]. Interessantemente estes sistemas apresentam planos de  $\text{FeO}_2$  na sua estrutura. Eles compartilham muitas das propriedades físicas dos *cupratos*, enquanto que em outros aspectos, mostram-se diferentes [13]. Isto abre uma

oportunidade única para se discriminar quais as propriedades genéricas devem ser atribuídas ao fenômeno da supercondutividade de alta  $T_C$ .

## 1.2 Supercondutores tipo I e tipo II

Os supercondutores (SC) são divididos em dois grupos, os supercondutores do tipo I e os supercondutores do tipo II. Do ponto de vista da teoria de *Ginzburg-Landau* é o cociente entre os comprimentos de penetração e de coerência (parâmetro  $k = \lambda/\xi$ ) o que determina se um SC é do tipo I ou II [8]. Para valores  $k > 1/\sqrt{2}$  o SC é do tipo II, caso contrário é tipo I. A origem física desta divisão será explicada logo embaixo.

Em geral, os supercondutores do tipo I são metais puros que apresentam transição ao estado normal com baixos valores de  $H_c$  e  $T_C$ . Os supercondutores do tipo II correspondem a ligas metálicas, *cupratos* e *pictogenetos*, dentre outros. Os supercondutores do tipo II apresentam dois valores de campo magnético crítico,  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  (Figura 1.1). Campos inferiores a  $H_{c1}$  são completamente expulsos da amostra. Entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  os campos são parcialmente expulsos, mas a amostra mantém as características elétricas supercondutoras. Esta região é denominada *estado misto*. 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  $H_{c1}$ .

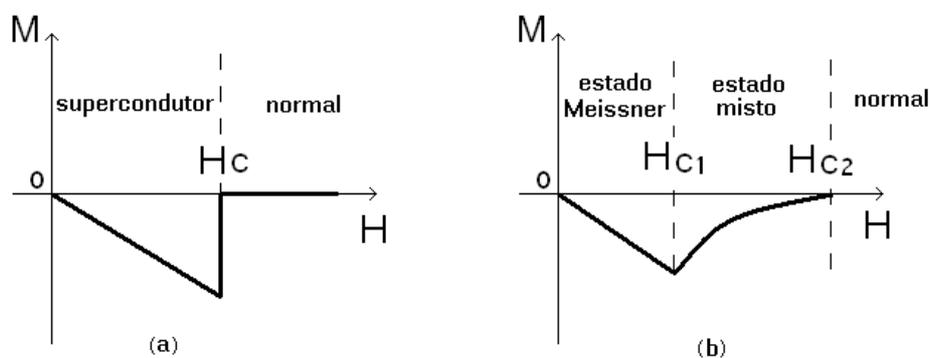


Figura 1.1 - Comportamento da Magnetização  $M$  em função da indução magnética aplicada em  $\mathbf{B}_a = \mu_0 \mathbf{H}$  supercondutores (a) do tipo I e (b) do tipo II.

A origem física da rede de vórtice está relacionada à diminuição da energia do sistema, como consequência da fronteira que surge entre o estado normal e o estado supercondutor [4]. Considere uma região SC separada de uma região normal por uma fronteira. A partir da região normal e indo em direção ao estado supercondutor tem-se então uma competição entre duas contribuições à energia do sistema. Por um lado, a presença de um campo magnético no interior do supercondutor aumenta a energia do sistema supercondutor, enquanto que por outro lado, à medida que andamos para o interior do estado supercondutor diminui a energia do sistema devido à formação de pares de Cooper (ordem supercondutora). As variações espaciais destas energias estão determinadas pelos comprimentos de correlação e de penetração, conforme mostrado na Figura 1.2 [4].

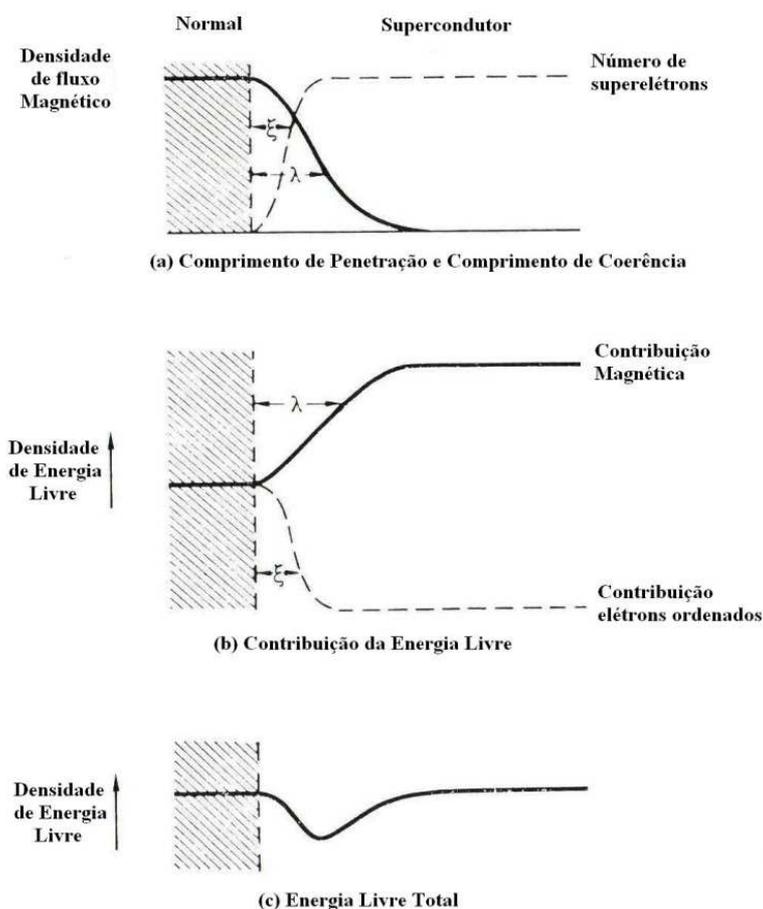


Figura 1.2 - Variação de energia livre na região de contorno da interface normal-supercondutor [4].

A questão é, se a fronteira entre uma região supercondutora e uma normal torna-se energeticamente favorável? No caso dos supercondutores tipo I, onde o comprimento de coerência é maior que o comprimento de penetração, a energia livre desta região é positiva. Já nos supercondutores tipo II, a contribuição magnética da energia cresce mais lentamente que a contribuição devida ao ordenamento dos elétrons supercondutores (Figura 1.2b), ou seja, o comprimento de penetração é maior que o comprimento de coerência, e a energia livre total é negativa [4][8]. Em resumo, quando um supercondutor tipo II se encontra imerso em um campo magnético externo, no caso desse campo menor que  $B_{C1}$ , o campo é totalmente expelido pela amostra. Por outro lado, se o campo tiver intensidade entre  $B_{C1}$  e  $B_{C2}$ , o campo penetra parcialmente na amostra e o supercondutor se encontra no estado misto, conforme Figura 1.3. Se o campo externo for maior que  $B_{C2}$ , o campo penetra totalmente na amostra e a supercondutividade é quebrada, fazendo com que o a amostra transicione ao estado normal [10].

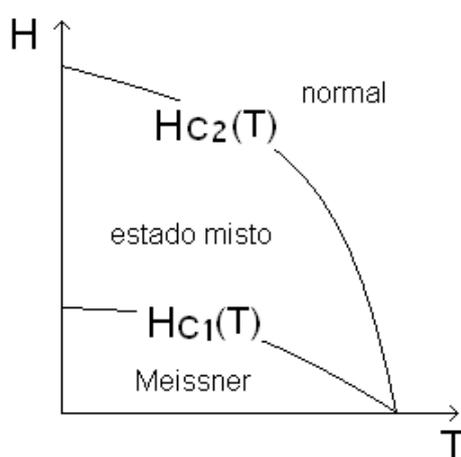


Figura 1.3 - Diagrama de fases, mostrando as linhas críticas  $H_{C1}(T)$  e  $H_{C2}(T)$  que delimitam os estados Meissner, misto e normal de um supercondutor do tipo II.

### 1.3 Cupratos supercondutores de alta temperatura crítica

O primeiro supercondutor com temperatura crítica acima do nitrogênio líquido ( $T_c \approx 77$  K) foi o composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO123), descoberto em 1987. Posteriormente surgiram as famílias de  $Bi_nSr_nCa_{n-1}Cu_nO_{2n+6+y}$  ( $T_c$  máxima de 110 K),  $Tl_nBa_{n+1}Ca_{n+1}Cu_{n+2}O_{2n+6+y}$  (124 K) e  $Hg_nBa_{n+1}Ca_{n+1}Cu_{n+2}O_{2n+6+y}$  (132

K), que junto ao  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (40 K) são as principais famílias de cupratos supercondutores, os quais contém planos de  $\text{CuO}_2$  responsáveis pela supercondutividade [14]. Todos estes sistemas são do tipo II e as suas propriedades físicas dependem essencialmente da densidade de portadores nos planos  $\text{CuO}_2$ . O diagrama de fases temperatura versus densidade de portadores para estes sistemas pode ser visto na Figura 1.4.

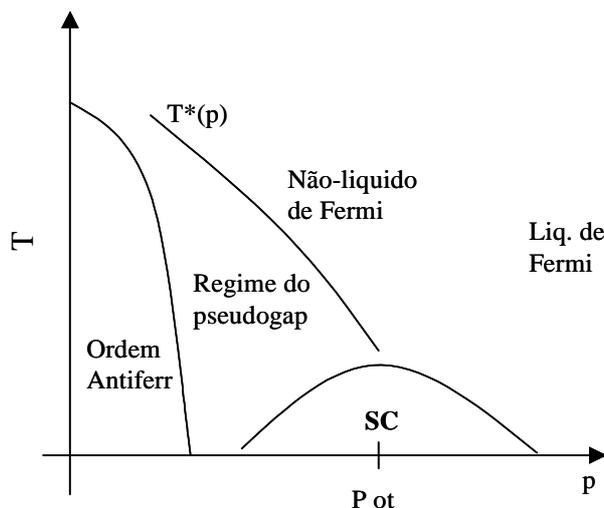


Figura 1.4 - Diagrama de fases de um cuprato supercondutor de alta  $T_c$ .

As propriedades físicas no estado normal, em sua grande maioria anômalas, apresentam um desafio à física moderna da matéria condensada [15]. Isto é bastante evidente quando se observa o diagrama de fases, *temperatura X densidade de portadores por íon de cobre*, na Figura 1.4 (diagrama T-P), no qual aparecem regiões com comportamento *não liquido de Fermi* e outras anomalias (por exemplo a região do *pseudogap*), cujas origens permanecem desconhecidas [15]. Não existe até o momento um consenso com relação aos mecanismos responsáveis pela grande variedade de resultados experimentais emergentes observados nestes materiais.

Com relação ao diagrama T-P da Figura 1.4, há duas características importantes e genéricas a todos os supercondutores de alta  $T_c$ . A primeira (para valores de P abaixo do  $P_{ot}$ ) é a existência de uma região proibida no espectro de energias, uma espécie de *gap* na densidade de estados eletrônicos para temperaturas maiores que  $T_c$ , e que é conhecida como

*pseudogap* [15]. Essa temperatura do *pseudogap* ( $T^*$ ) tem sido detectada através de diferentes técnicas experimentais e a sua origem, assim como a sua relação com a supercondutividade, permanece uma incógnita [15]. A segunda propriedade é o fenômeno da existência de uma distribuição intrínseca de carga, não homogênea e de escala nanométrica [16] no diagrama de fases da Figura 1.4.

#### 1.4 Estado da arte das pesquisas em supercondutividade

Tentar resumir as pesquisas na área da supercondutividade é uma tarefa difícil e pretensiosa, dada a complexidade do próprio fenômeno. De maneira geral, as pesquisas em supercondutividade podem ser catalogadas em duas grandes subáreas. A primeira delas, de caráter mais básico e está relacionado o entendimento do mecanismo que provoca o fenômeno e compreende diversos estudos, como por exemplo, o descobrimento dos possíveis mecanismos que dão lugar à formação de pares de Cooper e o estudo sobre a simetria do parâmetro de ordem supercondutor [17].

Esta área ganhou recentemente um impulso com o descobrimento dos *pictogenetos* [13]. Pela primeira vez, dois sistemas supercondutores não convencionais e de diferentes naturezas apresentam temperaturas críticas relativamente altas. Isto tem permitido a comparação entre os mesmos visando descartar aquelas particularidades que não são comuns a ambos os sistemas e focar nas propriedades que parecem ser comuns a ambos. Um exemplo pode ser destacado: os estudos recentes onde se mostra que a física de Mott não representa uma condição necessária para o surgimento de supercondutividade não convencional, com alta  $T_c$  [13].

Por outro lado, potencialidades tecnológicas de sistemas supercondutores operando a uma temperatura acima do nitrogênio líquido ( $\sim 77\text{K}$ ) são atualmente uma possibilidade real. Supercondutores “*bulk*” com altas temperaturas críticas encontram diferentes aplicações como, por exemplo,

limitadores de corrente indutivos ou resistivos, fabricação de imãs de laboratório, componentes essenciais em motores síncronos, dispositivos de armazenamento de energia de baixa perda, dentre muitos outros [18]. A segunda grande área de pesquisa está relacionada com o aperfeiçoamento das propriedades físicas de sistemas supercondutores e a sua conexão com as possíveis aplicações dos mesmos. Para exemplificar, os bilhões de dólares gastos atualmente em trabalhos visando o desenvolvimento de sistemas supercondutores (seja em forma de filmes, fitas ou *bulk*) com valores elevados de densidade de corrente crítica e/ou propriedades mecânicas avançadas [19].

O objetivo principal deste trabalho se encaixa dentro desta última subárea de pesquisa. Esse trabalho estuda um dos parâmetros mais importantes para aplicações tecnológicas de sistemas supercondutores, especificamente, a densidade de corrente crítica de transporte. O objetivo central é o estudo da relação entre a densidade de corrente crítica de transporte e a estrutura granular (mais exatamente estrutura de poros) no sistema cerâmico  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . No capítulo 2, discute-se mais amplamente o conceito de corrente crítica, introduzindo os elementos relevantes ao tema de trabalho.

## Capítulo 2

Um dos parâmetros mais relevantes para possíveis aplicações tecnológicas dos supercondutores é a densidade de corrente crítica. Como o tema desta tese relaciona a densidade de corrente crítica de transporte ( $J_{CT}$ ) e a microestrutura, é necessário então discutir as principais definições e conceitos referentes a estes parâmetros, destacando as metas e os objetivos específicos a serem estudados dentro desta tese.

### 2.1 Corrente Crítica em supercondutores

Inicialmente é discutida a definição de corrente crítica ( $I_C$ ) em uma visão mais ampla, ou seja, válida para qualquer supercondutor. É possível definir  $I_C$  como sendo a máxima corrente que atravessa um material supercondutor sem que exista dissipação de energia no material. Entende-se por dissipação, o surgimento de uma diferença de potencial ao passar uma corrente elétrica, pelo material, que possa ser determinada experimentalmente. A divisão de  $I_C$  pela secção transversal do supercondutor fornece o parâmetro intrínseco  $J_c = I_C/A$ .

#### 2.1.1 Corrente Crítica em Supercondutores Tipo I

Considere um SC tipo I, sobre o qual é aplicada uma corrente elétrica. Para esta situação existe um limite máximo de corrente que pode percorrer o supercondutor, sem que nele apareça resistência elétrica. Se a corrente exceder esse valor, a resistividade deixará de ser nula e a supercondutividade será quebrada. Esse valor máximo de corrente é conhecido como corrente crítica e representa a corrente que fornece na superfície do supercondutor um campo magnético (associado à corrente) de valor igual ao campo crítico da amostra ( $H_c$ ) [4]. Consequentemente a densidade de corrente crítica no supercondutor tipo I está diretamente relacionada ao campo crítico  $H_C$ .

Considerando um supercondutor na presença de um campo magnético externo e submetido a uma corrente de transporte. Nesta situação, existem duas contribuições para a corrente elétrica na superfície. São elas: corrente de transporte e corrente de blindagem. A corrente de blindagem surge devido ao fato do supercondutor está imerso em um campo magnético externo, esta corrente de blindagem é responsável por cancelar o fluxo de campo magnético dentro do material. Deste ponto de vista, existem duas contribuições do campo magnético sobre a amostra, um gerado pela corrente de transporte e outro pelo campo magnético externo aplicado. A soma vetorial desses dois campos não pode exceder o valor crítico  $H_C$ . Quando isso ocorre, o material deixa de ser supercondutor e o valor de corrente aplicada para o qual esta condição surge é denominado de corrente crítica de transporte. Quanto maior o campo magnético aplicado a um supercondutor, menor será sua corrente crítica de transporte.

### 2.1.2 Corrente Crítica em Supercondutores Tipo II

Os supercondutores tipo II apresentam um comportamento magnético diferente dos supercondutores tipo I. Nos supercondutores tipo II, existem dois campos críticos,  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , e não apenas um campo crítico, como ocorre nos supercondutores tipo I [10]. Entre  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  o sistema se encontra em um estado onde o campo magnético penetra o interior do material na forma de vórtices magnéticos com cada vórtice carregando um quantum de fluxo ( $\Phi_0$ ). Este estado de penetração parcial do campo magnético no supercondutor é chamado de estado misto e ao mesmo tempo, a resistência elétrica não é necessariamente nula, apesar do sistema permanecer no estado supercondutor.

Para campos pequenos ( $H \ll H_{C1}$ ), os supercondutores tipo II obedecem à hipótese de *Silbee*, ou seja, a corrente crítica é similar a de um material supercondutor tipo I [4]. Já no estado misto ( $B_{C1} < B < B_{C2}$ ) existe a presença de vórtices magnéticos ou penetração parcial do campo magnético. Nesta situação, se o supercondutor é atravessado por uma corrente elétrica, a

mesma exerce uma força por unidade de comprimento sobre os vórtices, da forma:  $\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \phi_0$ , onde  $\mathbf{J}$  é a densidade de corrente e  $\phi_0$  representa o *fluxoide*. Como dentro do supercondutor existe uma rede de vórtices então a força por unidade de volume sobre a rede será:

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (2.1)$$

Na ausência de outra força sobre a rede, essa força provoca o deslocamento da rede de vórtices que em última instância leva ao surgimento de um campo elétrico determinado pela expressão:

$$\mathbf{E} = \mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (2.2)$$

Onde  $\mathbf{v}$  representa a velocidade da rede de vórtices. O surgimento de um campo elétrico leva a uma diferença de potencial no material e consequentemente dissipação de energia no interior do supercondutor. Experimentalmente esta situação significa que se uma corrente elétrica qualquer é aplicada a um supercondutor tipo II ideal, estando este no estado misto, a resistividade elétrica será diferente de zero no supercondutor. Isso leva a um paradoxo que consiste no seguinte: um supercondutor ideal (sem imperfeições, fases secundárias, etc.), ou seja, “perfeito”, não apresentara corrente crítica dado que qualquer corrente, por menor que seja, será suficiente para deslocar a rede de vórtices levando ao surgimento de uma resistência elétrica experimental [20].

Para evitar a dissipação de energia de um supercondutor no estado misto com corrente aplicada sobre ele é necessária uma força que fixe ou ancore os vórtices, se opondo à força exercida pela corrente elétrica aplicada sobre o supercondutor. Estas regiões são imperfeições da rede cristalina, fases secundárias e etc., e podem ser formadas naturalmente ou artificialmente, sendo identificadas na literatura científica pela terminologia *centros de pinning* [6]. Nesta nova situação é necessário um valor de corrente mínima para deslocar os vórtices pelo material. Logo a condição de corrente crítica no supercondutor tipo II no estado misto é dada por:

$$\mathbf{F}_p = \mathbf{J}_c \times \mathbf{B} \quad (2.3)$$

Até aqui o efeito temperatura não foi levado em consideração. Na realidade, as altas temperaturas de trabalho nestes sistemas, por exemplo, 77 K em muitos *cupratos*, levam a um efeito de ativação térmica em que vórtices são ativados termicamente saltando de um centro de ancoramento (*pinning*) para outro. Este movimento dos vórtices, entre diferentes centros de *pinning* e que está associado à desordem dinâmica, provoca dissipação de energia, fazendo com que os valores de  $J_c$  sejam menores do que os previstos pela equação 2.3. Este fenômeno é conhecido como “*flux creep*”. Por sua vez, para valores mais elevados da corrente de transporte pode ocorrer o fenômeno de “*flux flow*”, em que os vórtices se movimentam livremente pelo material, dando lugar a resistividade de *flux-flow* [10]. Estes efeitos dão forma final à curva característica tensão x corrente de um supercondutor tipo II, de alta  $T_c$ , conforme mostrado na Figura 2.1.

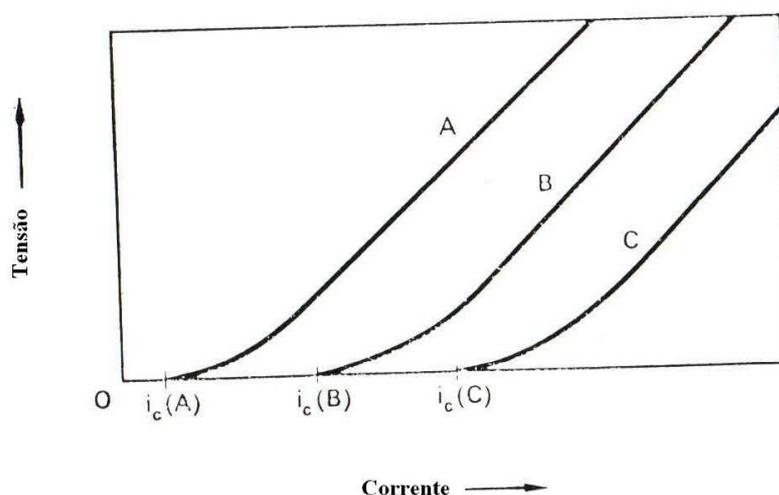


Figura 2.1 - Curva tensão-corrente de amostras supercondutoras tipo II, no estado misto, imersas em campo magnético aplicado transversalmente. Onde o material da curve A é mais perfeito que o da B que por sua vez é mais perfeito que o da C [4].

## 2.2 Corrente Crítica em Amostras Policristalinas

No caso de amostras supercondutoras policristalinas, as propriedades físicas adquirem um maior nível de complexidade devido a própria natureza do sistema. Em essência, o sistema apresenta dois componentes que contribuem para às propriedades físicas, uma intergranular e outra intragranular [6]. A contribuição de cada componente, em maior ou menor escala, depende não só do sistema propriamente dito, mas também das condições experimentais e operacionais, como temperatura e campo magnético.

O transporte elétrico ou especificamente a densidade de corrente crítica, também tem duas contribuições e de fato pode-se falar de corrente crítica intergranular ( $J_{C \text{ INTER}}$ ) e intragranular ( $J_{C \text{ INTRA}}$ ) [21]. Destas duas contribuições a componente intergranular, ou seja, a corrente crítica que atravessa as fronteiras de grãos é  $10^2$ - $10^3$  vezes menor que a  $J_C$  medida no interior dos grãos ( $J_{C \text{ INTRA}}$ ). Fica claro então que, o principal limite à corrente crítica de transporte ( $J_{CT}$ ) na amostra vem da componente intergranular, ou seja, da existência das fronteiras de grãos. Um exemplo de fronteira de grãos para um cuprato supercondutor de alta temperatura crítica ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ) pode ser vista na Figura 2.2.

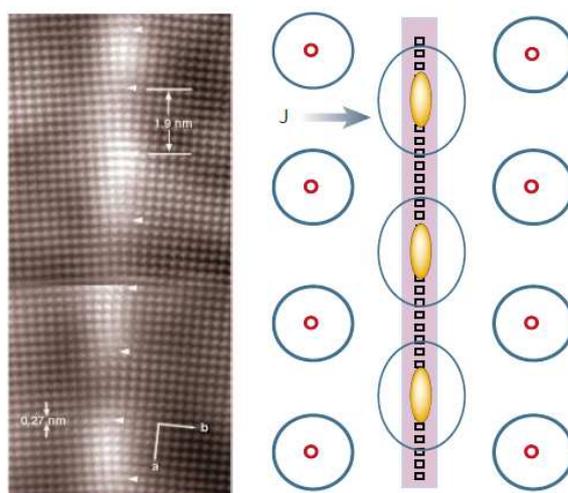


Figura 2.2 - Do lado esquerdo tem-se uma Imagem de Microscopia de Transmissão de uma amostra de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  com *tilt* de  $8^\circ$  entre os grãos. Do lado direito, um desenho esquemático onde podem ser vistos os vórtices de Abrikosov dentro dos grãos e os deslocamento de fronteiras, os quais são indicados pelos quadrados [22].

Estudos têm abordado como a corrente de transporte elétrico se comporta em fronteiras de grãos com diferentes morfologias. Na literatura sobre supercondutividade, estas fronteiras podem ser vagamente classificadas como fronteiras de ângulos grandes e fronteiras de ângulos pequenos. As fronteiras de ângulos pequenos (*strong-links*) são em geral limpas, com poucas impurezas e imperfeições, e devido a isso, permitem a passagem de altos valores de corrente. Já para fronteiras com altos ângulos, em geral acima de dez graus, há muitas impurezas e imperfeições nas fronteiras e a corrente é baixa [23]. Alguns exemplos destas fronteiras podem ser observados na Figura 2.3.

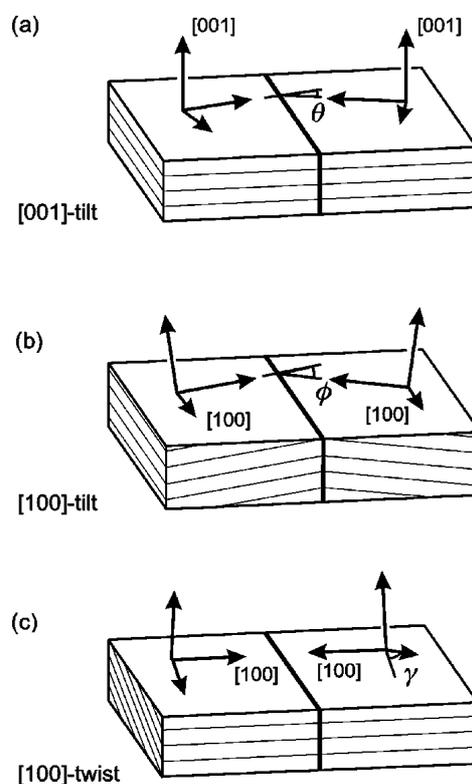


Figura 2.3 - Diagrama esquemático mostrando a cristalografia com (a) inclinação da fronteira "tilt" referente ao plano [001], (b) "tilt" em [100] e (c) rotação da fronteira "twist" em relação ao plano [100] [24].

Conclui-se então que, a corrente de transporte flui num sistema altamente complexo, formado por grãos interconectados entre si por fronteira de grãos, onde diferentes obstáculos limitam a capacidade do sistema para transportar uma corrente elevada de pares de Cooper, ou seja, limitam a densidade de

corrente crítica de transporte ( $J_{CT}$ ). Ressalta-se aqui que, estes obstáculos surgem devido à própria natureza granular do sistema, o qual apresenta um número muito grande de fronteiras de grãos.

O principal obstáculo é a existência de fronteiras entre grãos, principalmente aquelas de ângulos grandes, conhecidas na literatura específica desta área como *weak-links* e que são responsáveis em grande parte pelos baixos valores de  $J_{CT}$  em sistemas policristalinos *bulk* [25]. Porém existem outros componentes que determinam as propriedades de transporte elétrico nestes sistemas supercondutores cerâmicos, como porosidade, presença de fases de impurezas, seja nas fronteiras de grãos ou fora delas e concentração de oxigenação, inclusive no interior dos grãos.

Pode-se resumir toda esta problemática dizendo que a densidade de corrente crítica de transporte, numa amostra cerâmica supercondutora, depende em uma grande parte não só das propriedades supercondutoras do material (temperatura crítica, nível de oxigenação, etc.) mas também da própria estrutura granular do sistema em questão.

### **2.2.1 Corrente crítica através de uma junção isolada**

As fronteiras de grão ou "*grain boundaries*" (GB's) são responsáveis pela baixa densidade de corrente crítica, em amostras supercondutoras policristalinas, quando comparados com monocristais e filmes finos. São nessas regiões onde ocorrem os "*weak links*" ou elos fracos [25]. Esses *weak links* podem ser formados por diversos fatores, como por exemplo, a decomposição da material presente na fase supercondutora. Nas fronteiras entre grãos são encontradas substâncias com estequiometria diferente da desejada, e na maioria das vezes, essa estequiometria diferente não é supercondutora, podendo ser até mesmo isolante [24]. Também as regiões de fronteira de grãos acumulam um grande número de defeitos que localmente destroem a supercondutividade (distorções estruturais, etc.). Um exemplo disso pode ser visto na Figura 2.4, onde há distorção da rede entre os grãos de YBCO123. Devido a esta distorção a

corrente que atravessa essa barreira terá valores bem inferiores ao que teria se a substância da qual essa camada é formado fosse supercondutora.

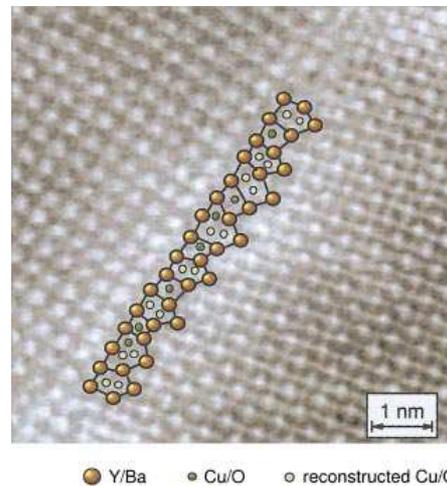


Figura 2.4 - Desenho esquemático da distorção da rede entre grão de Y123 [24].

O tamanho das fronteiras também é um fator importante, pois quando o material da fronteira não é supercondutor, a passagem da corrente acontece por tunelamento. E se o comprimento de coerência for menor que a barreira a qual os superelétrons devem atravessar, haverá gasto de energia e conseqüentemente a corrente de transporte será menor [23].

Muitos estudos experimentais, nos quais a grande maioria baseia-se em filmes finos, mostram que existe uma alta dependência da densidade de corrente crítica intergranular com o ângulo entre grãos. Quanto maior o ângulo entre grãos, menor será a corrente que atravessa a fronteira. A relação que rege o comportamento entre a densidade de corrente crítica e o ângulo entre grãos é exponencial, isto é, à medida que o ângulo da fronteira entre grãos aumenta, a densidade de corrente crítica diminui exponencialmente [25][27].

$$J_c \text{ inter} = J_c e^{\frac{-(\theta - \theta_c)}{\sigma}} \quad (2.4)$$

Na equação 2.4,  $J_c$  é a corrente no interior dos grãos, enquanto  $\theta_c$  e  $\sigma$  são parâmetros que incluem as características físicas do sistema estudado.

### **2.3 Dependência da corrente crítica de transporte com a estrutura granular no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$**

As potencialidades tecnológicas de sistemas supercondutores operando em temperaturas relativamente altas, conforme destacado no item 1.3, tem sido concretizadas em grande parte devido ao sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . De fato este sistema tem sido amplamente reconhecido como o mais importante para aplicações tecnológicas, devido suas propriedades físicas (por exemplo, baixa anisotropia), que fazem dele um dos mais eficientes no transporte de corrente elétrica na presença de campos magnéticos.

Um tema de pesquisa relevante sobre esta problemática é o entendimento de como a corrente percola ao longo de amostras cerâmicas no sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , ou colocado de outra maneira, qual é a relação entre a densidade de corrente crítica de transporte e a estrutura granular neste sistema? Nos parágrafos seguintes descreve-se o estado atual das pesquisas nesta área específica.

#### **2.3.1 Dependência de $J_{CT}$ com a porosidade**

Um dos parâmetros que determina muitas das propriedades físicas de sistemas cerâmicos em geral, não só de supercondutores, é a porosidade, mais especificamente, a estrutura de poros dentro do sistema. Logo, conseguir controlar este parâmetro torna-se essencial para aperfeiçoar as propriedades físicas de sistemas cerâmicos supercondutores. Por este motivo, ter uma compreensão detalhada de como a presença de proso afeta as propriedades supercondutoras é um tema de pesquisa relevante à supercondutividade.

A presença de poros afeta fortemente, ou modifica de maneiras diferentes, o caráter supercondutor e/ou as propriedades mecânicas de amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . Por um lado, propriedades mecânicas essenciais ao sistema, como a dureza, a resistência e a tenacidade são fortemente dependentes do nível de porosidade. Também do ponto de vista da supercondutividade,

propriedades importantes, como o campo magnético aprisionado no interior do supercondutor, a densidade de corrente crítica, e também a reatividade química (em particular, a absorção de oxigênio) são fortemente influenciadas pela presença de poros [28].

Com relação à corrente crítica de transporte, os poros levam a uma diminuição da área efetiva para o transporte da corrente de pares de Cooper, enquanto que por outro lado, existe a possibilidade de que o espaço dos poros possa também ser preenchido por diferentes componentes líquidos, resultando em fases secundárias, as quais também representam uma menor fração supercondutora para o transporte elétrico [29]. De ambos os pontos de vista, a presença de poros é prejudicial para a obtenção de amostras com valores elevados de corrente crítica de transporte.

Em relação com o anterior, várias técnicas e métodos utilizados na fabricação de amostras policristalinas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  têm mostrado alguma eficiência no controle do nível de porosidade. Métodos modernos de “*melt-texturing*” ou amostras texturadas, como por exemplo, método de crescimento encima de uma semente e a técnica de crescimento por infiltração de líquidos representam duas tentativas avançadas que objetivam, através do uso da fase líquida, a produção de grandes domínios de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ . Ambos os métodos tem reportado a obtenção de Y123/Y211 compostos com ótimas propriedades mecânicas além de uma diminuição ou controle da porosidade nas amostras produzidas.

Outras tentativas para controlar a quantidade de poros foram realizadas através da adição de prata em amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  [30],[31]. Estudos usando esta abordagem visam reduzir a porosidade, preenchendo os espaços com prata, e tem mostrado que a dureza pode ser menos sensível ao nível de porosidade nas amostras. Por outro lado, amostras de YBCO123 com alta densidade (baixa porosidade) podem também ser facilmente produzidas pelo método tradicional de reação em estado sólido, através do aumento das temperaturas de sinterização. De fato, alguns estudos mostraram que amostras com densidades ótimas podem ser obtidas usando uma temperatura de síntese

de cerca de 950 °C [32], a qual está abaixo do ponto peritético para o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  em atmosfera de ar.

Não obstante dos exemplos anteriores, a questão de como a porosidade afeta as propriedades físicas do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  é um ponto que ainda não foi profundamente explorado na literatura. Por exemplo, nos resultados acima, não há uma sistemática sobre como a corrente crítica de transporte é afetada pela porosidade. Isso sem contar, que não existem reportes na literatura sobre como parâmetros associados à estrutura de poros, como por exemplo, área superficial, distribuição dos poros, heterogeneidade da estrutura, etc. determinam as propriedades elétricas, em particular o parâmetro mais importante que é a densidade de corrente crítica de transporte. Além disso, qual a influência que as condições de sinterização têm sobre a estrutura de poros, são outras questões que merecem uma abordagem mais ampla.

### 2.3.2 Dependência de $J_{CT}$ com o tamanho de grão

Um fator importante e que está diretamente ligado à estrutura granular é o tamanho dos grãos. Para um determinado volume de amostra, quanto menor o tamanho dos grãos, mais grãos existirão nesta amostra, sendo assim, maiores serão as possibilidades para a corrente percolar pela amostra. Em princípio, a corrente crítica de transporte, em sistemas cerâmicos *bulk*, como o YBCO123 está vinculada à percolação de pares de Cooper pela amostra. Então, grãos menores significa maior valor de  $J_{CT}$ , ou seja, para amostras do mesmo tamanho, a que possuir menor tamanho de grãos terá maior densidade de corrente crítica, pois a corrente terá mais caminhos por onde passar [23].

Um ponto importante que tem sido verificado experimentalmente é a dependência da  $J_{CT}$  sobre o tamanho médio de grão ( $r_G$ ) em amostras granulares do sistema YBCO123. Os primeiros estudos, por volta de 1989, demonstraram a existência de uma forte dependência de  $J_{CT}$  com os tamanhos de grão em amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  [23][33]. Por exemplo, medidas em amostras deste sistema mostraram um máximo de  $J_{CT}$  associado com a

condição  $r_G \approx \lambda$ , onde neste caso,  $\lambda$  é o comprimento de penetração de Josephson dos sistema [8]. Estudos em amostras policristalinas revelaram a existência de dois regimes com comportamentos opostos da dependência  $J_{CT}(r_G)$ . No primeiro regime, que é valido para campos magnéticos de valores baixos,  $J_{CT}$  diminui com  $r_G$ , enquanto que em valores de campos com amplitude da ordem de  $\sim 6$  T  $J_{CT}$  aumenta com  $r_G$  [34].

A diminuição de  $J_{CT}$  com  $r_G$  tem sido explicada levando em conta o regime de fluxo da rede de vórtices dentro de monocristais, embora, mecanismos de imobilização tenham sido reivindicados como responsável pela dependência  $J_{CT}(r_G)$  em [35]. No entanto, em amostras policristalinas dois sistemas de transporte coexistem conforme apontado no item 2.2.1. O primeiro é formado por *weak-links* (fronteiras de grãos de alto ângulo), onde a alta desordem na fronteira faz com que o mecanismo de transporte de pares de Cooper, ao longo da mesma, seja por efeito *Josephson*. Já o segundo sistema de transporte é formado por *strong-links* (fronteiras de baixo ângulo) e neste caso o mecanismo de *pinning* (ou ancoramento de vórtices) parecem dominar as propriedades de transporte [36]. Finalmente, ressalta-se que em *cupratos* cerâmicos policristalinos, como o YBCO123, há evidências da existência de um número considerável ou quase total de fronteiras de ângulo grandes (*weak-links*) [37]. Logo, é de se esperar que o mecanismo de percolação seja influenciado pela estrutura dos componentes do sistema, em outras palavras, é de esperar que  $J_{CT}$  dependa do tamanho médio da distribuição de tamanhos de grãos. Apesar disso, um modelo teórico consistente que descreve a relação entre  $J_{CT}$  e  $r_G$  em amostras de materiais policristalinos não existe na literatura.

## 2.4 Simulação de transporte elétrico em sistemas cerâmicos supercondutores

Um sistema policristalino supercondutor é composto de um conjunto de grãos supercondutores interconectados entre si por fronteiras de grãos. Em supercondutores cerâmicos *bulk* as fronteiras de grãos em geral são “*weak links*” ou regiões de supercondutividade suprimida. A corrente crítica ( $J_C$ )

através das fronteiras entre grãos é  $10^3$ - $10^4$  vezes mais baixa do que a  $J_C$  medida no interior dos grãos. A corrente crítica entre grãos depende do ângulo entre os grãos sendo que esta relação pode ser descrita como  $J_C = J_{C0} e^{-\frac{\phi - \phi_C}{\sigma}}$ , onde os parâmetros  $\phi_0$  e  $\sigma$  dependem da estrutura da junção, assim como de parâmetros físicos referentes à fronteira de grãos, enquanto  $J_{C0}$  é a corrente crítica no interior dos grãos [38].

Qualquer simulação do transporte elétrico em cerâmicas supercondutoras deve levar em consideração a existência destas regiões de supercondutividade suprimida. A ideia de simular o transporte elétrico passa em primeiro lugar pela simulação da estrutura granular e os seus principais componentes. Este problema pode ser abordado de maneira geral através da teoria de grafos, representando os grãos como nós e as fronteiras como arcos ou conexões entre os nós. O problema de calcular a maior corrente que pode atravessar este sistema, desde a fonte até o sumidouro, se resume a encontrar a interface que limita o máximo fluxo através da rede construída ou simulada. O máximo fluxo que esta rede pode suportar será considerado como a máxima corrente que pode atravessar o sistema, ou conseqüentemente, a corrente crítica do sistema físico em questão.

Os modelos iniciais para tratar esta problemática (desenvolvidos em 2D) tiveram uma abordagem mais simples para esta problemática sendo que a cada fronteira de grão lhe foi associada um caráter condutor ou não, dependendo do ângulo da fronteira [39]. Apesar da simplicidade destes modelos, onde as fronteiras entre grãos (ou simplesmente os grãos) podem estar em dois estados possíveis “conduzindo” ou “não conduzindo”, mostram alguns resultados interessantes entre a  $J_{CT}$  e as dimensões dos sistemas estudados. Uma abordagem mais realista levou em consideração a posição e orientação particular dos grãos que formam o sistema. Neste sentido, estudos tem considerado o sistema como sendo formado por grãos idênticos (com forma de polígonos regulares), ou através do modelo de *brick-wall* onde os grãos podem ter seu formato modificado [39]. Cabe sinalizar que, do ponto de vista da percolação, o número de vizinhos em cada sistema é diferente.

No caso 3D, estudos similares aos anteriores foram desenvolvidos através da construção de uma rede tridimensional cúbica de grãos, com uma distribuição gaussiana de temperaturas críticas no interior dos grãos e os quais são acoplados entre si por efeito *Josephson*. A dependência com a temperatura da densidade de corrente crítica através de cada junção foi do tipo  $(1-T/T_c)$ , a qual é típica do acoplamento SIS, (supercondutor-isolante-supercondutor) através de uma junção entre grãos. Este exemplo simples permitiu simular dados experimentais da dependência de  $J_{CT}$  com a temperatura,  $J_{CT}(T)$  [40] para temperaturas perto da crítica do sistema.

Outra aproximação em maior concordância com a realidade de um sistema policristalino foi desenvolvido por *Rutter* e colaboradores, onde os grãos têm forma irregular, sendo que a estrutura granular foi obtida a partir do método de Monte Carlo [41]. Em contrapartida, outros estudos têm construído a estrutura da rede de grãos e/ou GB conforme dados de microscopia eletrônica obtidos em sistemas físicos reais [6] e nos quais a orientação dos grãos é estabelecida a priori. Deve-se destacar, que de nosso ponto de vista, o trabalho mais completo sobre esta problemática foi desenvolvido por *Rutter*, no qual a estrutura de grãos é simulada a partir de uma simulação por *Monte Carlo* [41],[42] e onde inicialmente a cada grão é associado a uma posição, sendo que posteriormente o ângulo de orientação entre cada par de grãos é calculado.

Apesar da simulação de transporte elétrico, em estruturas granulares supercondutoras, ter evoluído desde simulações binárias (grãos conduzindo ou não) para estruturas mais realistas, a necessidade de um modelo 3D é muito importante e relevante. Inclusive, conforme destacado em um excelente artigo resumo sobre o tema [24], situações onde fitas supercondutoras de  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  são crescidas, atualmente por métodos químicos, produzem grãos os quais não apresentam um caráter 2D e onde a percolação de corrente numa terceira dimensão é relevante.

## 2.5 Objetivos da Tese

Neste tópico são destacados os principais objetivos desta tese e motivações por trás dos mesmos e que estão relacionados com os assuntos discutidos ao longo deste capítulo.

- ✓ Estudo da influencia da dopagem com  $Sb_2O_3$  no sistema  $(YBa_2Cu_3O_{7-y})_{1-x}(Sb_2O_3)_x$ .

O  $Sb_2O_3$  semimetálico é uma opção interessante para dopar o sistema YBCO123 devido ao seu baixo ponto de fusão. Existem controvérsias na literatura se a porosidade aumenta ou não com a dopagem, além de como a dopagem modifica  $J_{CT}$ . Se por um lado Paulose mostrou que a porosidade permanecia inalterada com a dopagem, outros estudos demonstraram um aumento na mesma, além de uma diminuição no tamanho médio de grão. Outros estudos mostram que filmes finos deste sistema apresentam um pico na dependência  $J_{CT} [Sb_2O_3]$  para uma concentração específica de  $Sb_2O_3$  (0,5 wt. %). Estes resultados indicam claramente que existe algum efeito da dopagem  $Sb_2O_3$  no sistema  $Yba_2Cu_3O_{7-y}$ , porem algumas questões precisam ser esclarecidas, como por exemplo, qual os efeitos da dopagem de  $Sb_2O_3$  no sistema *bulk* YBCO123, sobre a porosidade e as propriedades de transporte eléctrico?

- ✓ Estudo da relação entre a densidade de corrente critica de transporte e a estrutura de poros no sistema  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ .

A porosidade afeta diferentes propriedades mecânicas de sistemas supercondutores como, por exemplo, a dureza, a resistência e a tenacidade. Outras propriedades supercondutoras destes sistemas, como o campo magnético aprisionado no interior, em particular  $J_{CT}$  e também a reatividade química (absorção de oxigênio) são fortemente influenciadas pela presença de poros. No entanto, apesar de muitos estudos sobre como a porosidade modifica as propriedades de transporte eléctrico em cerâmicas supercondutoras não há uma compreensão clara e total sobre este problema. Em particular, não

existe um estudo aprofundado sobre como a estrutura de poros e seus principais elementos modificam a densidade de corrente crítica de transporte. Por este motivo incluímos este assunto como um objetivo da tese.

✓ *Desenvolvimento de uma simulação computacional sobre o transporte elétrico em cerâmicas supercondutoras em 3D.*

O transporte elétrico em cerâmicas supercondutoras constitui um processo complexo, onde existem muitos elementos da estrutura granular que determinam os valores de corrente crítica de transporte, conforme discutido nas páginas anteriores. Não existe até o momento uma simulação, nem ao menos um modelo matemático, que permita apreciar como a porosidade, tamanho de grão, etc. modificam especificamente o transporte elétrico em cerâmicas *bulk* supercondutoras de alta  $T_C$ . Por este motivo o último objetivo desta tese é a construção e uma simulação que permita a introdução de toda esta problemática.

## Capítulo 3

### Adsorção de materiais porosos

O método de investigação por adsorção e/ou dessorção de gases é uma técnica avançada e com várias possibilidades, que permitem determinar muitas das principais características da estrutura de poros, no interior de amostras de diferentes naturezas. Usualmente, os níveis de porosidades podem ser detectados através de técnicas como, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura [29]. No entanto, muitas propriedades físico-absortivas como área superficial específica, tamanho médio de poros e distribuição ou homogeneidade dos poros, só por citar algumas, não podem ser exploradas através de técnicas convencionais e conseqüentemente precisam de outras técnicas experimentais [43]. A técnica de sorção de nitrogênio é extremamente útil, proporcionando acesso experimental a estas propriedades físicas. Por último, é importante notar que as medições de sorção de  $N_2$  são realizadas a 77K, que é a temperatura de operação para muitas aplicações do sistema supercondutor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Por este motivo, neste capítulo são mostrados alguns conceitos e modelos fenomenológicos sobre questões e propriedades físico-absortivas, as quais serão úteis na compreensão dos resultados mostrados nos capítulos seguintes.

#### 3.1 Isotermas de Adsorção

Para a utilização desta técnica é necessária a obtenção de isotermas de adsorção usando-se um adsorvato específico (usualmente nitrogênio). É através da forma das isotermas e mais especificamente do ajuste teórico das curvas obtidas através de modelos específicos, que se obtêm inúmeras características do material [44]. Em essência, as isotermas são curvas que exibem a quantidade de gás adsorvido/dessorvido (volume por unidade de massa do sólido) em função da pressão relativa do gás e que são obtidas a

uma temperatura constante. Um exemplo do processo de adsorção numa superfície porosa é mostrado na Figura 3.1.

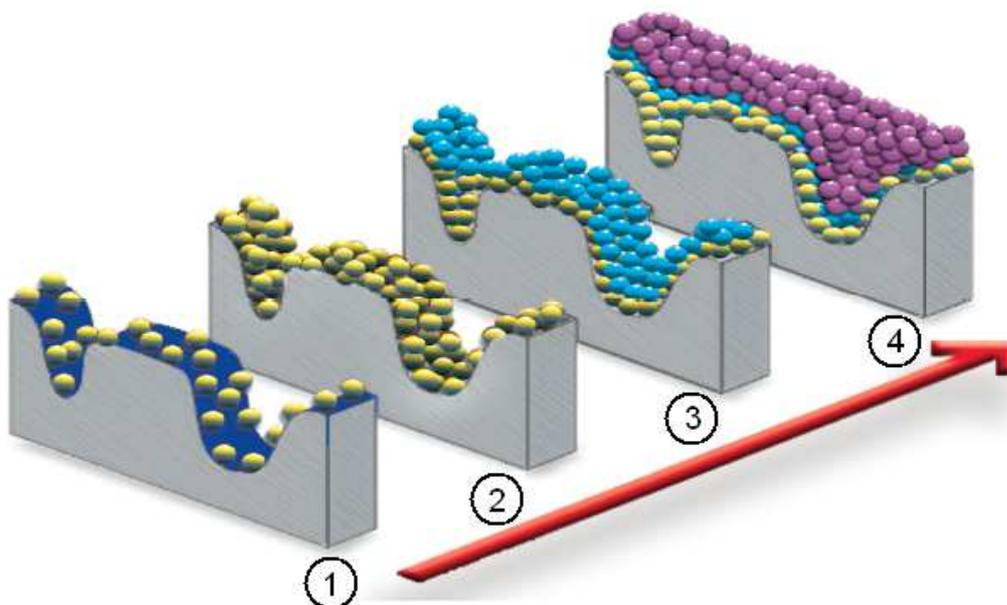


Figura 3.1 - Desenho esquemática de adsorção de gás em uma superfície porosa [45].

A Figura 3.1 mostra que, em pequenas pressões (etapa 1) locais isolados sobre a superfície da amostra começam a adsorver as moléculas do gás. Com o aumento da pressão do gás, a absorção de moléculas aumenta até formar uma monocamada de adsorvato, como mostrado na etapa 2. Aumentando ainda mais a pressão ocorre a formação de multicamadas, como destacado na parte 3 da Figura. Neste estágio, por exemplo, a teoria BET, que será discutida nos parágrafos seguintes, pode ser usada para calcular a área superficial das partículas do sólido. Finalmente, em pressões muito elevadas, o gás cobre totalmente a amostra, incluindo grandes mesoporos como observado no estágio 4. Como outro exemplo da aplicação de modelos teóricos sobre curvas de adsorção, destaca-se que neste último estágio o modelo teórico BJH pode ser usado para determinar o volume de poros, assim como, a distribuição dos mesmos.

A adsorção física, também denominada adsorção de *van der Waals* é causada por forças de interação entre moléculas. A adsorção física de um gás por um

sólido é o resultado de forças de atração entre as moléculas individuais do gás ( $N_2$  ou He, por exemplo) e os átomos ou íons presentes na composição do sólido [46].

### 3.1.1 Classificação das isotermas de adsorção.

Um estudo extensivo sobre muitas isotermas de adsorção, em sistemas sólido-gás reportadas na literatura, mostrou que todas estas curvas de adsorção (a maioria resultando de adsorção física) podem ser agrupadas ou classificadas em seis tipos os quais são apresentados na Figura 3.2. Deve-se destacar que muitas vezes, na literatura, só aparecem os cinco primeiros tipos de curvas, as quais representam a classificação original proporcionada por S. Braunauer, L. S. Deming, W. S. Deming e E. Teller, conhecida como classificação Braunauer (1945).

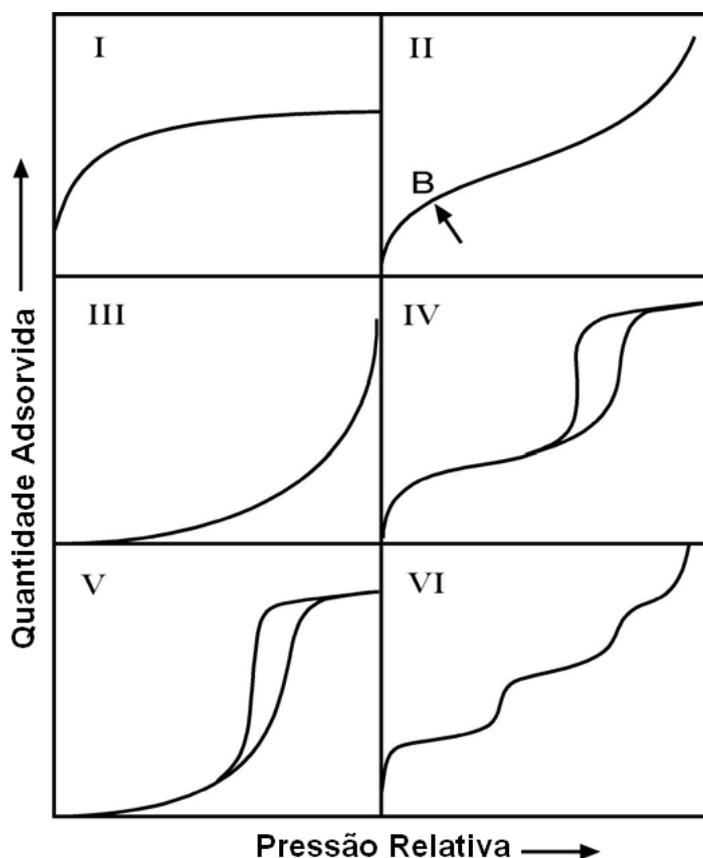


Figura 3.2 – Seis tipos básicos de Isotermas segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada em 1987 [47].

A isoterma do tipo I é típica de sistemas onde a adsorção é determinada ou limitada a uma (ou às vezes poucas) camada molecular. Do ponto de vista físico, isotermas do tipo I são típicas de sólidos com microporosidade onde os tamanhos de poros não excedem em muito o tamanho das moléculas do adsorvato. Em baixas pressões a adsorção é determinada pelo potencial no interior dos poros, já em altas pressões a adsorção é determinada pela condensação do adsorvato, o que provoca o patamar observado na curva. Nestes sistemas a área superficial é determinada pelos microporos, sendo que, uma vez que estes são preenchidos não há volume disponível para condensação [48].

A isoterma de tipo II corresponde usualmente a materiais não porosos ou macroporosos. O ponto de inflexão ou joelho da isoterma, usualmente encontrado em baixas pressões relativas é chamado de ponto B. O mesmo indica a adsorção completa da primeira camada e o início da formação das multicamadas. Aumentos posteriores da pressão levam à adsorção completa na segunda, terceira e demais camadas. A espessura da camada absorvida aumenta conforme  $P/P_0 \rightarrow 1$ .

As isotermas do tipo III são típicas de sistemas que apresentam interação fraca entre o adsorvente e adsorvato. Durante o processo de adsorção existe uma contribuição significativa devido à interação entre o adsorvato e as camadas adsorvidas, a qual é maior do que a interação entre o adsorvato e a área superficial das partículas do sistema. Isotermas do tipo III não são muito comuns.

Já as isotermas dos tipos IV são parecidas com as isotermas do tipo II, na faixa de baixas pressões, porém com um quase patamar a altas pressões. Estas curvas têm uma histerese, com a curva de adsorção abaixo da curva de dessorção. A origem da histerese está associada com o preenchimento de mesoporos através de condensação por capilaridade durante o aumento e a redução da pressão. Apesar destas isotermas serem bem comum, a forma da histerese é diferente para cada sistema.

As isotermas do tipo V são raras e como as isotermas tipo III, as interações entre o adsorvente e adsorvato são fracas. Elas apresentam uma histerese que está associada com o preenchimento de mesoporos. Por último, as isotermas do tipo VI são também raras e características de sistemas onde a adsorção é dada camada a camada sobre uma superfície altamente uniforme.

Nas páginas seguintes serão discutidos os diferentes modelos que podem ser usados para analisar as diferentes isotermas mostradas na Figura 3.2. Todos estes modelos têm fundamentos teóricos cujas hipóteses, uma vez satisfeitas, permitem a obtenção de parâmetros que ajudam a caracterizar a estrutura de poros dos sistemas estudados.

### 3.2 Porosidade

Do ponto de vista quantitativo, a porosidade ou o nível de porosidade representa o parâmetro mais importante que dá uma ideia de quão poroso é o material. A porosidade, reportada em  $\text{cm}^3/\text{g}$ , representa o volume de uma amostra que é ocupado por poros. A porosidade inclui todo o volume ocupado pelos poros, sejam eles micro, meso ou macroporos. Para esse fim o volume total adsorvido deve ser medido a uma pressão relativa tão elevada quanto possível (usualmente  $P/P_0 = 0,99$ ) a fim de incluir os poros de maior tamanho.

O volume total de poros pode ser calculado através da conversão da quantidade de líquido adsorvido, assumindo que a densidade do adsorvato é igual à densidade de líquido saturado [49]. Desta forma temos que:

$$W_s = \frac{\rho_l}{V_l} W_s = \frac{\rho_l}{V_l} \text{ onde } W_s \text{ é o peso do adsorvato, } \rho_l \text{ é a densidade do líquido e}$$

$V_l$  é o volume saturado do líquido adsorvido [50]. Vários estudos têm mostrado que o volume de líquido saturado para diferentes adsorvatos medido em adsorventes porosos é essencialmente constante e independente da adsorção.

Deve-se destacar que esta mesma filosofia permite determinar porosidade em pressões relativas muito menores. Na prática, isto é equivalente a medir o volume ocupado por poros com tamanhos menores que um limiar específico de tamanho, predeterminado pelos valores relativos de  $P/P_0$ , onde as medidas foram realizadas. Em outras palavras, pode-se medir, por exemplo, o volume ocupado por poros com diâmetro menores que 2nm, ou seja, microporosidade.

### 3.3 Área superficial e método *BET*

A área superficial específica é definida como a razão entre a área absoluta da superfície de um sólido e sua massa. A área absoluta inclui todas as partes acessíveis da superfície, incluindo principalmente poros e superfícies. Este parâmetro é extremamente importante, pois é a primeira janela que um sólido tem para a sua interação com o ambiente. Diferentes técnicas ou métodos experimentais podem ser usados para determinar a área da superfície, por exemplo, espalhamento de raios-X em baixos ângulos e espalhamento de nêutrons [50]. Outro método é a medida de adsorção de gases (mas especificamente o chamado método *BET*) sendo este, um método amplamente usado devido à sua simplicidade e facilidade de aplicação.

Embora com mais de 70 anos, o método *BET* ainda é o mais popular para caracterização de área superficial. Em 1938 *Brunauer, Emmett e Teller* extrapolaram o modelo de Langmuir, o qual usava monocamadas, para um modelo de multicamadas, conhecido por modelo *BET* [51]. A teoria assume que em multicamadas, as moléculas mais externas estão em equilíbrio dinâmico com o vapor. Isto significa que, quando a superfície é coberta com uma única camada de adsorvato, há equilíbrio entre a camada e o vapor. Quando isso se estende a duas ou mais camadas adsorvidas, a camada mais externa sempre estará em equilíbrio com o vapor, assumindo um equilíbrio dinâmico. A localização das moléculas que cobrem a superfície pode variar independente do número de camadas, mas o número de moléculas em cada camada deverá permanecer constante.

A equação BET se baseia na hipótese de que as forças responsáveis pela condensação do gás são também responsáveis pela atração de várias moléculas para a formação de multicamadas. Esta equação pode ser vista a seguir:

$$\frac{1}{V[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.1)$$

Na equação anterior,  $V$  representa o volume do gás adsorvido à pressão  $P$ ;  $V_m$  é o volume do gás requerido para a formação da monocamada;  $C$  é uma constante (constante *BET*) enquanto  $P/P_0$  é a pressão *relativa* do adsorvato.

A partir da equação anterior podemos obter a área superficial da seguinte maneira. A partir de uma isoterma de adsorção e para um intervalo específico de pressões relativas ( $0,05 < P/P_0 < 0,3$ ) traça-se o gráfico  $\frac{1}{V[(P_0/P) - 1]}$  em função de  $\frac{P}{P_0}$ . A partir do gráfico, os pontos experimentais no intervalo destacado anteriormente são linearmente ajustados, ou seja, representados por uma reta. O coeficiente angular da reta é equivalente a  $s = \frac{C-1}{V_m C}$ , enquanto o intercepto da linha fornece  $i = \frac{1}{V_m C}$ . A partir das expressões anteriores podemos encontrar o volume do gás necessário para a formação de multicamadas. Este volume é  $V_m = \frac{1}{s+i}$ . Finalmente levando em consideração que as isotermas são obtidas usando-se  $N_2$  como adsorvato (caso usado nesta tese) podemos então calcular a área superficial como:

$$S_{TOTAL} = \frac{V_m N}{22,414} A_{XS} \quad (3.2)$$

Na expressão anterior  $A_{XS}$  é a seção transversal da molécula do adsorvato (no caso desta tese  $N_2$ );  $V_m$  é o volume do gás requerido para a formação da

monocamada e que foi encontrado do ajuste linear da curva, enquanto que a constante 22,414 é o volume molar ocupado por um mol do gás e  $N$  é o número de Avogadro [52].

É importante frisar que o modelo *BET* pode ser usado através de apenas um ponto “*single point*” ou por vários pontos “*mutipoint*”. O calculo através de um ponto apresenta a vantagem de simplicidade e rapidez, visto que é necessário apenas um ponto, mas com isso perde-se um pouco em precisão. O método *mutipoint* é mais preciso, más, não é tão rápido quanto ao anterior. Normalmente o método *BET* é usado através do ajuste de 5 ou 7 pontos.

### 3.4 Distribuições de Poros

Poros podem ter diferentes tamanhos, desde diâmetros menores do que 10 Å (microporos) até poros com diâmetros da ordem de centenas de angstroms. A *União Internacional de Química Aplicada e Pura* (em inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, ou *IUPAC*) classifica microporos como poros com diâmetro inferiores a 20 Å. Já mesoporos tem diâmetros entre 20 Å e 500 Å [44], enquanto macroporos são reconhecidos como poros com tamanhos superiores a 500 Å. Logo surge uma questão importante quanto a isso. Qual o comportamento da distribuição de poros no interior da amostra? Para responder esta questão diferentes métodos ou técnicas são utilizados para obter a distribuição de poros a partir das curvas de isotermas de adsorção. Neste item discutimos brevemente dois dos mais importantes.

#### 3.4.1 Método DFT

O método DFT, do inglês “*Density Functional Theory*”, fornece um tratamento microscópico dos fenômenos de sorção em micro e mesoporos em um nível molecular leva em consideração a geometria das partículas, tendendo a ser o mais próximo possível de uma densidade realista para os sistemas estudados.

Neste sentido, o método NLDFT (em inglês, “*Non-Local Density Functional Theory*”) em adsorção de gases representou um dos maiores avanços na caracterização de materiais porosos. Este método permite descrever a adsorção e obter informações sobre a distribuição do tamanho médio de poros para materiais micro e mesoporosos. Apesar de muito confiável e extremamente difundido entre os modos de caracterização de poros, o método não leva em consideração a heterogeneidade geométrica e química das paredes dos poros, assumindo uma estrutura lisa e homogênea para as mesmas. Isso faz com que o método deixe de representar algumas particularidades associadas à interrelação da primeira monocamada com a segunda, da segunda camada com a terceira e assim por diante [53]. O método utiliza uma modelagem matemática complexa de interação gás-sólido e gás-gás com base na mecânica estatística, além disso,

Recentemente o modelo *NLDFT* foi aprimorado para levar em consideração a aspereza da superfície das partículas a nível molecular, assim como a heterogeneidade dos componentes do sólido, tornando a análise ainda mais confiável. Esse avanço no método *NLDFT* recebeu o nome de *QSDFT* (em inglês, “*Quenched Solid Density Functional Theory*”). Desta maneira, o método que inicialmente foi desenvolvido levando em conta apenas poros com formato de fenda, agora pode assumir outros formatos. Este método permite obter distribuições de tamanhos de poros, as quais comumente são reportadas como funções do tipo  $dV/dR = f(R)$  e  $dS/dR = f(R)$ , onde  $V$  é o volume dos poros,  $S$  representa a área superficial e  $R$  é a largura dos poros.

Apesar dos métodos *QSDFT* e *NLDFT* proporcionarem análises mais exatas dos tamanhos de poros, onde detalhes das interações fluido-fluido e do potencial de adsorção (depende da geometria dos poros e das interações fluido-parede dos poros) serem levados em consideração, a confiabilidade dos mesmos depende em grande parte da compatibilidade do sistema estudado com os *kernel* disponíveis para análises.

### 3.4.2 Método BJH

O método BJH é muito utilizado para se calcular distribuição de áreas e volumes de poros. Este método foi desenvolvido em 1958 por *Barret, Joyner e Haland* [54] e se baseia em um modelo matemático o qual utiliza a equação de Kelvin. Este método assume que os poros se esvaziam progressivamente à medida que a pressão diminui. Por se basear no esvaziamento dos poros, uma das exigências é que os poros estejam totalmente preenchidos, o que ocorre quando a pressão parcial  $P/P_0$  é superior a 0,95.

A quantidade de adsorvato evaporada a cada decréscimo de pressão, após conversão do volume do gás em volume de líquido, representa o volume de poros sem considerar o filme adsorvente nas paredes do sólido. Para cada decréscimo de pressão pode-se então relacionar o volume do poro com o diâmetro e, com vários pontos, obtém-se um diagrama de volume de poro *versus* diâmetro de poro o qual caracteriza a distribuição de tamanhos de poro. Este método apresenta as mesmas limitações que a equação de Kelvin, já que o cálculo do raio do poro utiliza essa equação [46]. Finalmente deve ser apontado que métodos clássicos como o BJH, o qual é baseado em determinadas suposições termodinâmicas, subestimam o tamanho de poros (chegando até 25 %) para microporos, se os métodos não foram apropriadamente corrigidos.

### 3.5 Coeficiente Fractal

Outro parâmetro intrínseco, que está estreitamente relacionada com a distribuição de poros, em vez da quantidade de poros é o expoente *dimensão fractal*( $D$ ). Em essência, este expoente de rugosidade caracteriza a topografia geométrica da estrutura de superfície de muitos sólidos. Ele capta a topografia da superfície das partículas fornecendo uma idéia sobre as homogeneidades ou regularidades não só dos poros, mas também da superfície das partículas. O valor de referencia ( $D=2$ ) representa uma superfície plana, enquanto o

excesso em relação a este valor de referência dá uma ideia de heterogeneidade da estrutura dos poros. Em outras palavras, para uma superfície "lisa"  $D$  é igual a 2, já para uma superfície rugosa (real)  $D$  pode variar entre 2 e 3, dependendo do grau de rugosidade da superfície. O expoente  $D$  é calculado através da teoria Frenkel-Halsey-Hill aplicada na isotérma de dessorção. Diferentes autores derivaram, para uma temperatura fixa, uma expressão da forma  $\log \frac{P_0}{P} = \frac{B}{V^s}$ , onde  $B$  é um parâmetro que relaciona adsorvente e adsorvato,  $V$  é o volume de material adsorvido e  $s$  é a constante característica de um dado adsorvente. A equação anterior é conhecida na literatura como a equação de *Frenkel-Halsey-Hill* [55]. A partir da equação anterior pode se estabelecer uma relação entre o expoente  $s$  e o coeficiente de dimensão fractal  $D$ , especificamente,  $D = 3(1+s)$ . Se nesta última expressão é incorporado ainda o efeito de tensão superficial, a relação passa a ser  $D = s+3$ .

### 3.6 Método DR

Conforme destacado no item 3.4, no interior de uma amostra existe uma distribuição de poros contendo diferentes classes dos mesmos, especificamente, microporos, mesoporos e macroporos. As presenças (ou não) destas diferentes classes de poros podem afetar em diferentes formas as propriedades físicas dos sólidos. Uma questão importante então é como quantificar, por exemplo, a presença de microporos. Diferentes métodos têm abordado esta problemática, sendo que este item dedicado sobre um dos métodos mais comuns usados para abordar este tópico.

O método DR é uma aproximação comum para estimar a quantidade de microporos num material e está baseado na teoria Dubinin Radushkevich [56]. Este método é aplicado nas isotermas de sorção para um intervalo de pressão relativa de 0,01 até 0,1. Segundo a teoria associado ao método, numa isotérma de adsorção pode-se calcular o volume de microporos através da seguinte

equação,  $\log W = \log(V_0\rho) - k \left[ \log\left(\frac{P}{P_0}\right) \right]^2$ , onde  $W$  é o peso do adsorbato,  $\rho$  é a densidade do adsorbato líquido e  $V_0$  o volume de microporos. A constante  $k$  é definida como  $k = 2,303K \left( \frac{RT}{\beta} \right)^2$ , onde  $\beta$  é o coeficiente de afinidade e  $K$  é uma constante determinada pela forma da distribuição do tamanho dos poros. Com base nos dados, é traçado o gráfico  $\log W$  em função de  $\left[ \log\left(\frac{P_0}{P}\right) \right]^2$ . Este gráfico é uma reta, o intercepto Y da reta nos dá  $\log(V_0\rho)$ , onde  $V_0$  é o volume de microporos.

### 3.7 Detalhes experimentais

A princípio, as amostras em barra foram maceradas e peneiradas em peneira de 60 mesh (230  $\mu\text{m}$ ) de granulométrica. O pó já peneirado foi então colocado em um bulbo de vidro, o qual foi pesado antes de colocar a amostra no sistema experimental e novamente após a realização da medida. Após pesadas, as amostras foram purgadas por 12 horas à 200°C. Esta temperatura de purga foi escolhida, para evitar possíveis alterações na concentração de oxigênio, das amostras supercondutoras. Durante a purga foi feito vácuo no recipiente onde estava o pó e também foi utilizada uma manta térmica para aquecer a amostra.



Figura 3.3 – Manta térmica utilizada durante a purga.

Após o período de purga, o vácuo foi quebrado com adição de argônio e o recipiente é trocado de estação. Já na estação de medida, é novamente realizado vácuo, e parte do recipiente é mergulhada em  $N_2$  líquido, dessa forma, a adsorção de gás  $N_2$  é iniciada. Quando a pressão relativa ( $P/P_0$ ) chega a 1 é iniciada então a dessorção do gás  $N_2$ .

Para realizar todas as medidas de área superficial e distribuição de volume de poros foi utilizado o equipamento *autosorb-1* da empresa *quantachrome*. Este dispositivo permite a realização de toda uma série de medidas e aquisição de dados referentes aos métodos relatados neste capítulo. Abaixo está uma foto do equipamento.



Figura 3.4 – Foto do equipamento Autosorb-1 utilizado para realizar as medidas de área superficial específica.

## Capítulo 4

Com o intuito de otimizar as características supercondutoras do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , este foi dopado com Óxido de Antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), utilizando diferentes concentrações. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x, utilizando o ajuste de Rietveld, medidas da estrutura de poros, magnetização e densidade de corrente crítica de transporte. Os resultados obtidos através desses métodos são mostrados aqui e discutidos no fim deste capítulo.

### 4.1 Preparação das amostras

As amostras foram preparadas a partir do método convencional de reação em estado sólido. Após escolhido o tipo de amostra a ser produzida, buscou-se a estequiometria adequada. Optou-se por produzir primeiramente amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) até a etapa de calcinação e a seguir acrescentou-se o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  durante a síntese.

Inicialmente os precursores foram levados à estufa à  $105^\circ\text{C}$  por período de 1 hora, a fim de garantir que não houvesse umidade no pó precursor, dessa forma evitando que a massa dos precursores fosse alterada durante a pesagem. Após esse período os pós foram resfriados até a temperatura ambiente em um dessecador com sílica gel. Já na temperatura ambiente e sem umidade os precursores: carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$  – Alfa AESAR 99+%), óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  – Sigma Aldrich 99,99%) e óxido de cobre ( $\text{CuO}$  – Alfa AESAR 99+%), foram pesados em uma balança analítica, seguindo a estequiometria e misturados até conseguir a homogeneidade do pó. O pó então foi peneirado em uma peneira de 230 mesh e compactado em um pastilhador de aço inox a uma pressão uniaxial de  $2500\text{kgf/cm}^2$ , formando assim uma pastilha cilíndrica.

Em seguida a pastilha foi levada ao forno, o qual foi aquecido a uma taxa de 300°C/h até 850°C e mantido nesta temperatura por 24 horas, Figura 4.1. Esta etapa de calcinação tem por objetivo a retirada do carbono presente no carbonato de bário. Após a primeira calcinação, a pastilha foi macerada, novamente peneirada, prensada e calcinada pela segunda vez, seguindo os mesmos passos da primeira calcinação.

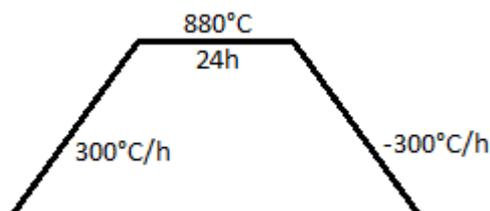


Figura 4.1 - Rampa de aquecimento e resfriamento na etapa de calcinação.

Após a segunda calcinação a pastilha foi novamente macerada e o pó resultante foi utilizado para produzir as amostras dopadas com óxido de antimônio obedecendo à seguinte estequiometria:  $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta})_{1-x}(Sb_2O_3)_x$ , com  $x$  variando entre 0 e 0,01. Após misturar o Y123 ao  $Sb_2O_3$  nas proporções desejadas o pó foi macerado, peneirado e prensado na forma de cilindros de 12 mm de diâmetro por 4 mm de altura, aproximadamente. Essas pastilhas foram então levadas ao forno, que foi aquecido a taxa de 300°C/h até 950°C, mantido nesta temperatura pelo período de 72 horas e resfriado até a temperatura ambiente, Figura 4.2.

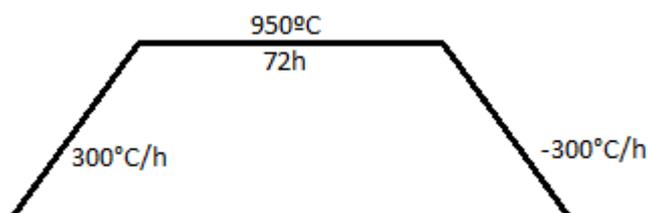


Figura 4.2 – Rampa de aquecimento e resfriamento na etapa de síntese.

Concluída a síntese, as pastilhas foram oxigenadas em um tubo de quartzo com pressão de oxigênio de 1atm, sendo aquecidas a uma taxa de 300°C/h até

a temperatura de 450°C e mantidas nesta situação por um período de 24 horas, Figura 4.3.

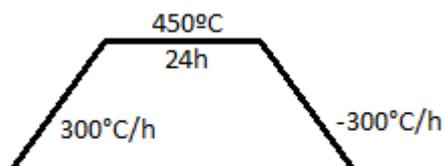


Figura 4.3 – Rampa de aquecimento e resfriamento na etapa de oxigenação.

## 4.2 Caracterização estrutural das amostras

As amostras com diferentes concentrações de antimônio foram analisadas por difração de raios-x e ajustadas com auxílio do programa FullProf. Foram usados os grupos espaciais, ortorrômbico Pmmm (nº46) e cúbico Fm-3m (nº225), nas análises Rietveld dos difratogramas de raios-x das amostras dopadas com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [57]. Os ajustes mostram que os espécimes com maior concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  apresentam uma fase secundária  $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$ .

Os difractogramas juntamente com os ajustes teóricos decorrentes do refinamento Rietveld são mostrados na Figura 4.4. Em todos gráficos os pontos em vermelho representam os dados experimentais, a linha preta o ajuste computacional e a linha azul na parte inferior é a diferença entre os dados experimentais e teóricos.

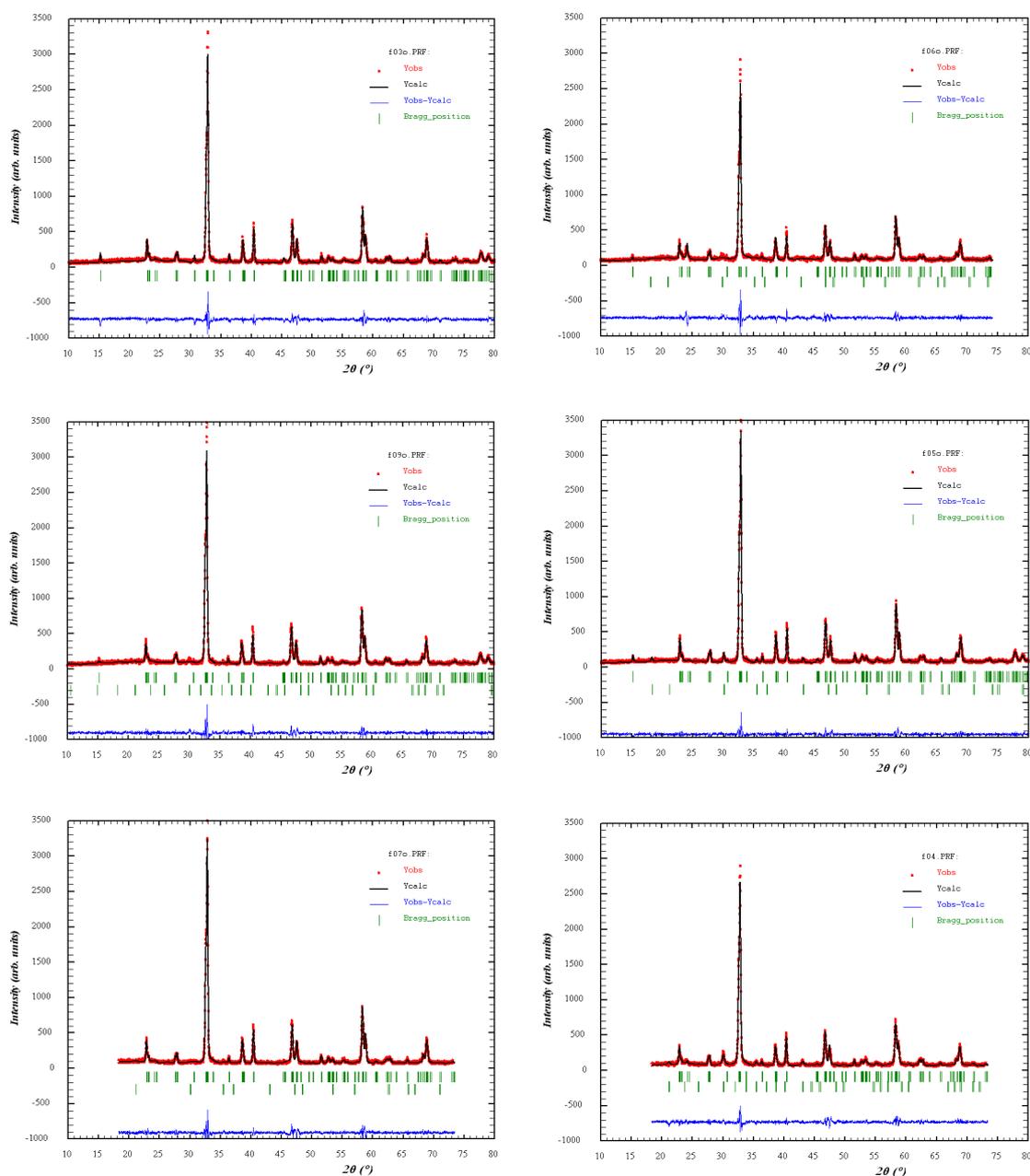


Figura 4.4 – Ajuste de raios-x da amostra de Y123 sem dopagem e dopadas com 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 e 1,0 % de óxido de antimônio.

Apesar da baixa concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  para dopar as amostras de Y123 utilizadas nesse trabalho, foi possível observar um pico de fase secundária  $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$  na amostra de 1,0%, a amostra com maior concentração de óxido de antimônio. Esta fase secundária foi também encontrada em trabalhos anteriores sobre amostras semelhantes, como as estudadas aqui [58][59].

Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados obtidos por meio do refinamento Rietveld. Através deste refinamento foi possível obter os parâmetros de rede do conjunto de amostras dopado com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . O ajuste foi realizado com o objetivo de observar como o óxido de antimônio afeta a estrutura do YBCO123. Note que, o programa nos fornece dois conjuntos de dados, um para o YBCO123 puro e outro para a fase secundária  $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$  [60], gerado pela dopagem com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede das amostras de YBCO123 dopadas com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$			$\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)
0,0	11,6608	3,8800	3,8280	
0,3	11,6492	3,8811	3,8232	8,4605
0,4	11,6666	3,8790	3,8245	8,4311
0,5	11,6696	3,8794	3,8242	8,3988
0,7	11,6597	3,8791	3,8251	8,3973
1,0	11,6673	3,8782	3,8303	8,3964

Lembrando que na Tabela 4.1, a estrutura do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  é ortorrômbica e da fase secundária  $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$  é cúbica. Apesar da amostra dopada com 1,0% de óxido de antimônio ter apresentado um pico significativo de fase secundária. O ajuste Rietveld mostrou que não houve relevante mudança nos parâmetros de rede com a dopagem em concordância com estudos sobre o mesmo sistema [58].

### 4.3 Caracterização da transição Supercondutora

Verificadas as propriedades estruturais vamos então verificar a presença da transição supercondutora. As curvas experimentais de magnetização em função da temperatura  $M(T)$ , das amostras dopadas com óxido de antimônio podem ser observadas na Figura 4.5. Podemos observar que todas as amostras apresentam uma transição para o estado diamagnético. Desta maneira, definimos a temperatura crítica ( $T_C$ ) como aquela onde é iniciada a transição ao estado de magnetização negativa (diamagnetismo). Enfatizamos ainda que não foram usados correções por efeito de desmagnetização nas medidas apresentadas aqui, visto que o objetivo principal foi detectar o caráter supercondutor das amostras. Com isso, conseguimos determinar a temperatura crítica das amostras. Seguindo este último critério, e levando em consideração a resolução experimental, os valores encontrados para  $T_C$  estão todos em torno de  $89 \pm 1K$ . Sendo assim, conclui-se que pequenas concentrações do dopante  $Sb_2O_3$ , como usado aqui, não modifica a transição supercondutora das amostras.

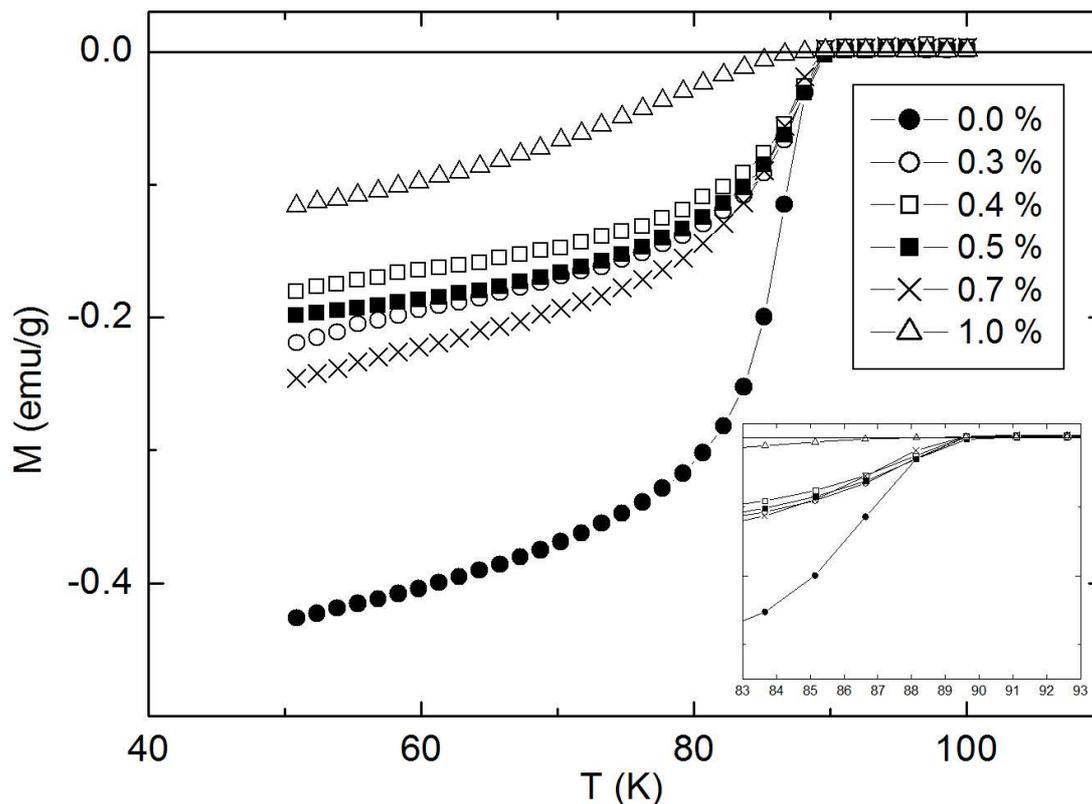


Figura 4.5 - Curva de magnetização em função da temperatura das amostras dopadas com óxido de antimônio.

#### 4.4 Caracterização da estrutura de poros

Neste item será discutido como o uso do óxido de antimônio, para dopar amostras de Y123, afeta a distribuição de poros. Sabemos que o sistema Y123 é amplamente estudado na literatura. Apesar disso, destacamos que, em nossa pesquisa bibliográfica, não encontramos estudos similares aos mostrados neste capítulo com relação à estrutura de poros do sistema YBCO123 +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Pelo contrário, a pesquisa revelou contradições com relação ao caráter poroso de amostras deste sistema [58][61]. Só este ponto serviu de motivação para realizar um estudo aprofundado sobre a estrutura de poros neste sistema.

#### 4.4.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção.

As curvas de absorção e dessorção foram obtidas através do equipamento *Autosorb-1* da *Quantachrome*, seguindo a rotina experimental discutida no capítulo sobre porosidade. A Figura 4.6 na página seguinte mostra todas as curvas de sorção obtidas nas amostras estudadas.

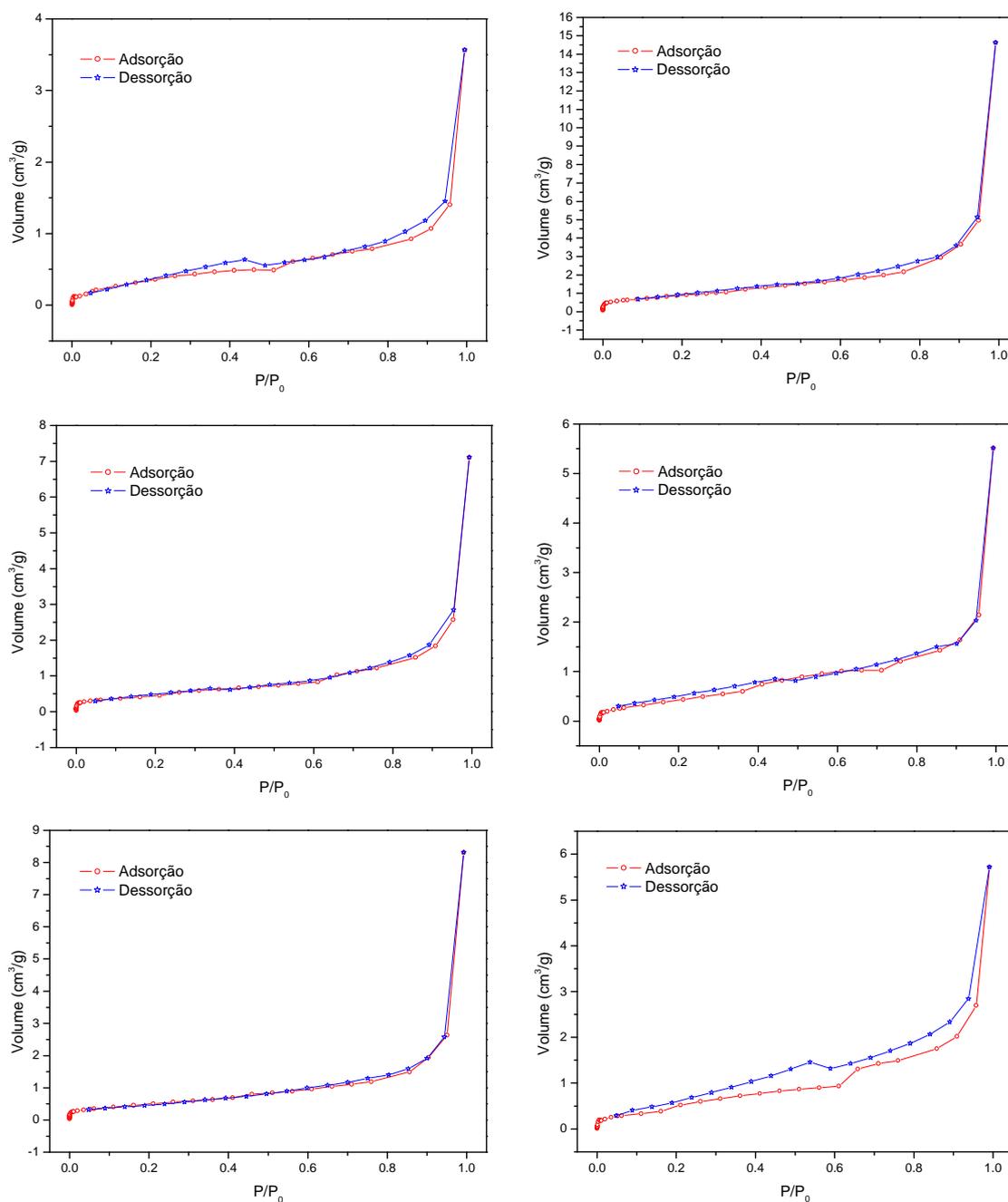


Figura 4.6 – Isotermas de adsorção e dessorção das amostra de YBCO123 dopadas com Sb2O3.

Uma breve análise da isoterma já nós trás alguns dados. Com base no formato das Isotermas obtidas, podemos classificar as mesmas como *isotermas do tipo II*, o que indica que o material estudado aqui é do tipo não poroso [48]. As isotermas apresentadas nesta parte do trabalho também não apresentam histerese o que pode indicar a ausência de mesoporos de larga escala nas amostras.

#### 4.4.2 Área superficial específica

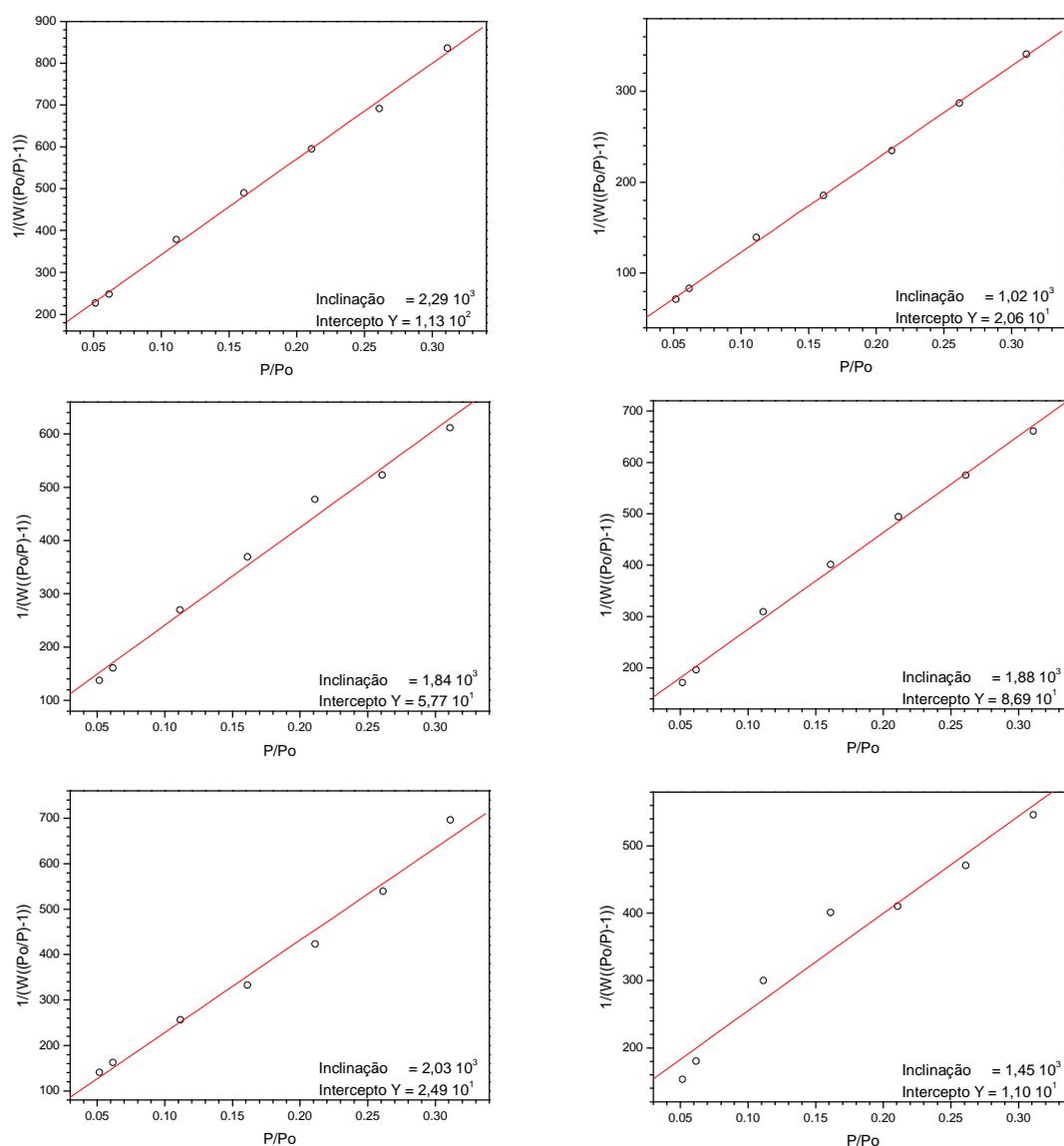


Figura 4.7 - Análise através do método BET 7 pontos para se obter a área superficial da amostra com diferentes dopagens de óxido de antimônio.

As áreas superficiais das amostras foram determinadas pelo método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*). A fim de ilustrar os resultados, mostramos as curvas  $\frac{1}{w((P_0/P)-1)}$  em função de  $P/P_0$  para todas as amostras, Figura 4.7. Os gráficos são mostrados na região de pressão parcial  $P/P_0$  entre 0,05 e 0,35, onde o modelo é aplicável.

Com base nas curvas apresentadas anteriormente e seguindo as hipóteses do modelo BET, foram obtidos os seguintes valores de área superficial específica: 1,4 m<sup>2</sup>/g (sem dopagem), 3,3 m<sup>2</sup>/g (dopada com 0,3%), 1,8 m<sup>2</sup>/g (dopada com 0,4%), 1,8 m<sup>2</sup>/g (dopada com 0,5%), 1,7 m<sup>2</sup>/g (dopada com 0,7%) e 2,2 m<sup>2</sup>/g (dopada com 1,0%).

#### 4.4.3 Distribuição de Poros através do método QSDFT

A sigla DFT vem do Inglês "*Density Functional Theory*" ou Teoria de Densidade Funcional e em essência as siglas representam um método matemático de modelagem complexa da estrutura de poros que usa elementos da mecânica estatística, além de levar em consideração a existência de poros de diferentes tamanhos e formatos. Utilizamos neste trabalho o método QSDFT. Este modelo é equivalente ao método NLDFT, muito utilizado em outros trabalhos, mas tem como diferencial o fato de incorporar os efeitos da aspereza e heterogeneidade da superfície [62]. A Figura 4.8 mostra as curvas de distribuição de poros na forma  $dS/dR = f(R)$ , onde S é área específica superficial e R é a largura de poro, para todas as amostras dopadas com óxido de antimônio.

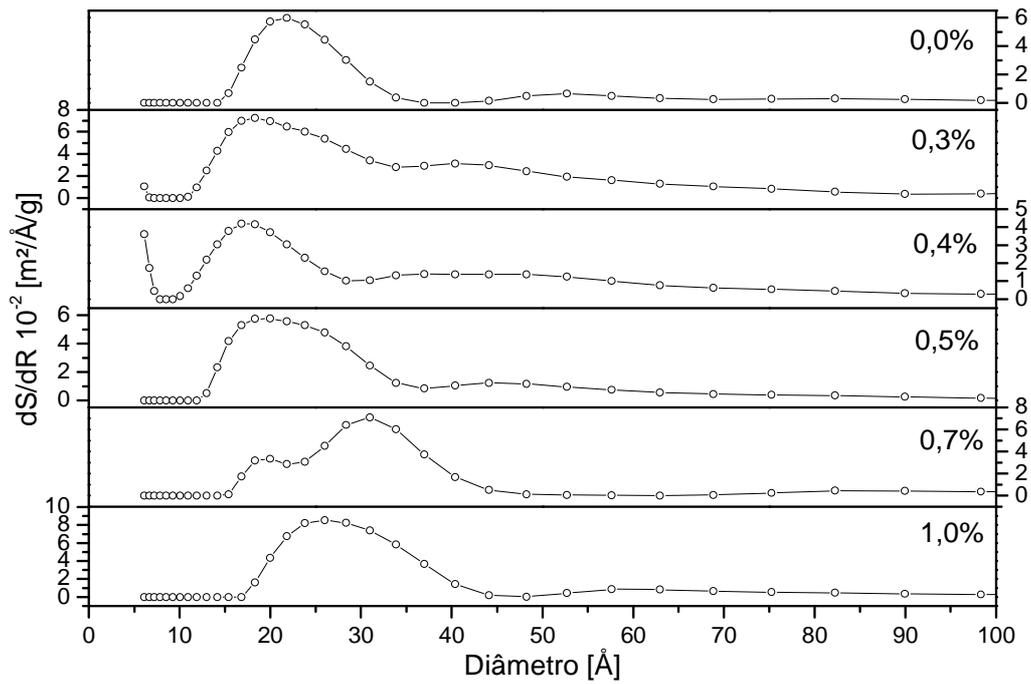


Figura 4.8 - Distribuição da área superficial dos poros em função da largura dos poros.

A Figura 4.9 mostra a distribuição de volume de poros  $dV/dR = f(R)$ , em função da largura, onde  $V$  é o volume de poros e  $R$  é a largura de poro.

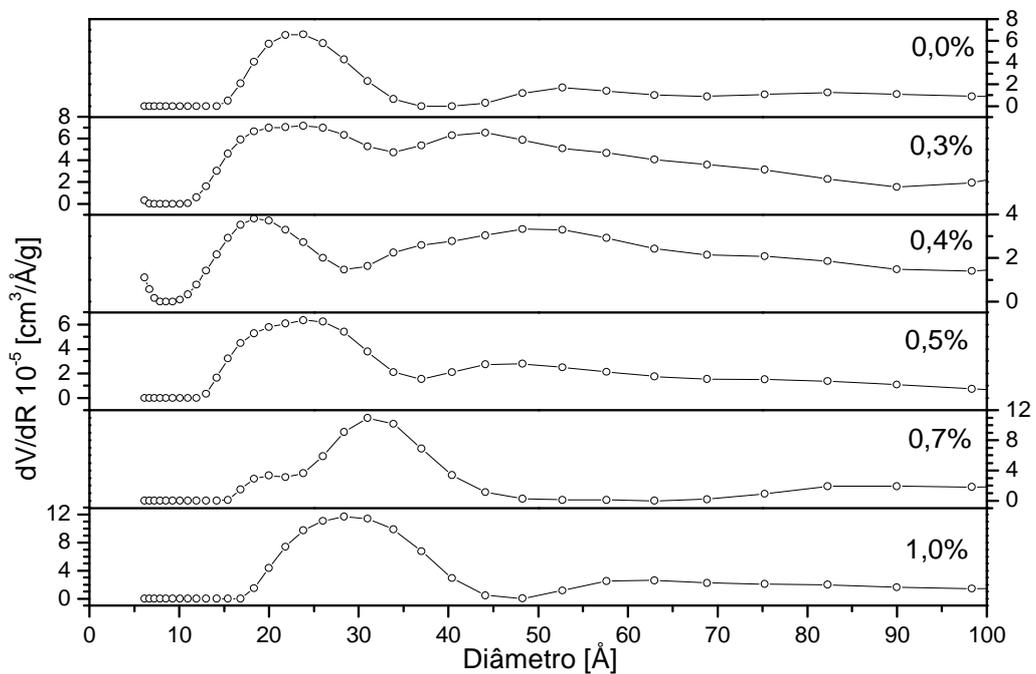


Figura 4.9 - Distribuição do volume dos poros em função da largura dos poros.

#### 4.4.4 Método BJH

O método BJH é muito utilizado no cálculo de distribuição de poros. Este método se baseia na equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Lembramos que conforme discutido no capítulo 3 este método é mais eficiente em sistemas com uma presença significativa de mesoporos de larga escala. A figura 4.10 a seguir mostra a distribuição de área dos poros em função do diâmetro.

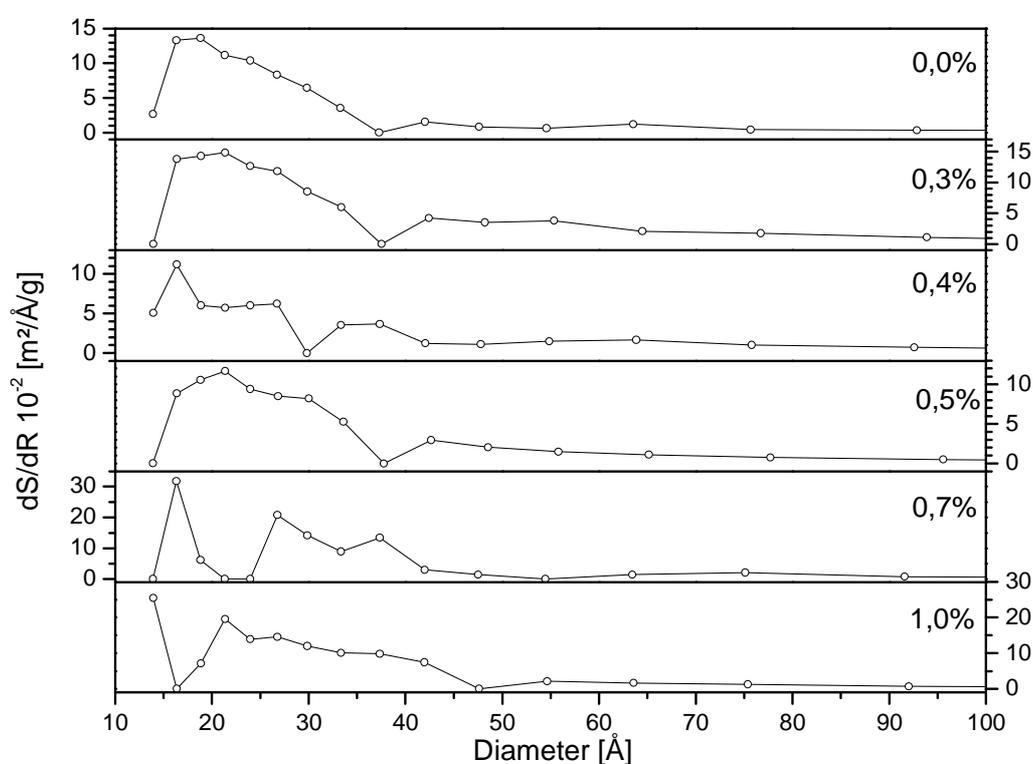


Figura 4.10 - Distribuição da área superficial dos poros usando modelo BJH.

Também utilizando o modelo BJH a Figura 4.11 mostra a distribuição de volume de poros em função do diâmetro. Observe que os poros com maior volume possuem diâmetro entre 15 e 35 Å, Ou seja, entre a região de micro e meso poro.

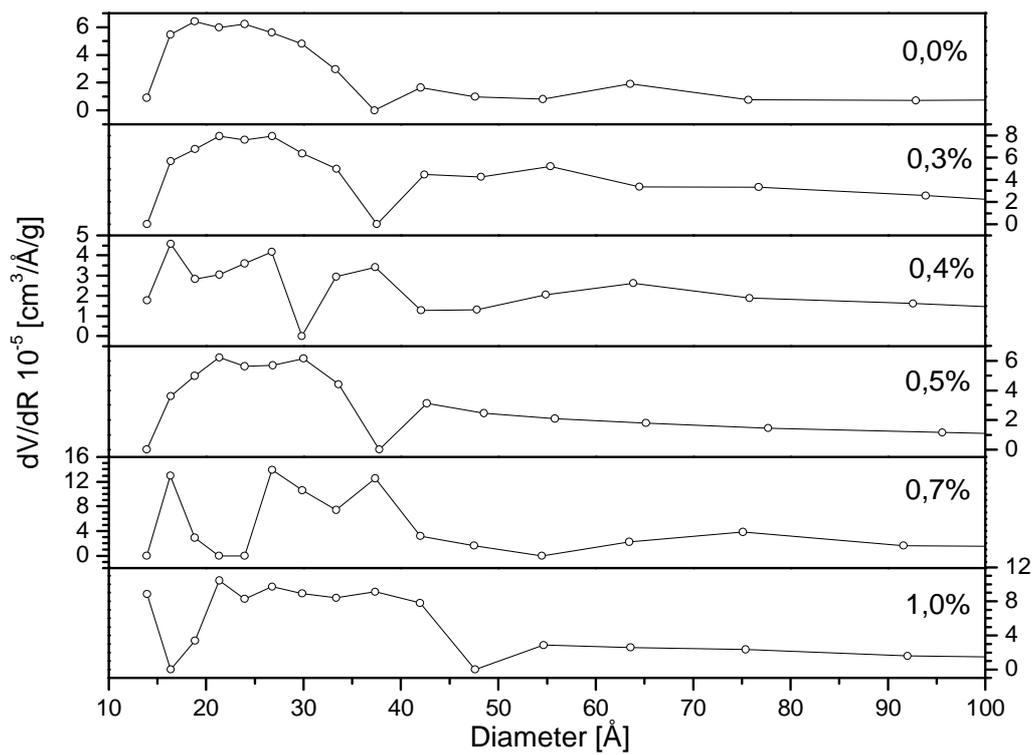


Figura 4.11 - Distribuição de volume de poros usando modelo BJH.

#### 4.4.5 Coeficiente Fractal

Os métodos de caracterização de superfície, baseados em geometria fractal, descrevem a topologia da superfície real em termos de uma “rugosidade exponencial”, conhecida como dimensão fractal. Os valores de D variam entre  $D=2$  (para superfícies lisas) a  $D=3$  (superfícies rugosas) [63].

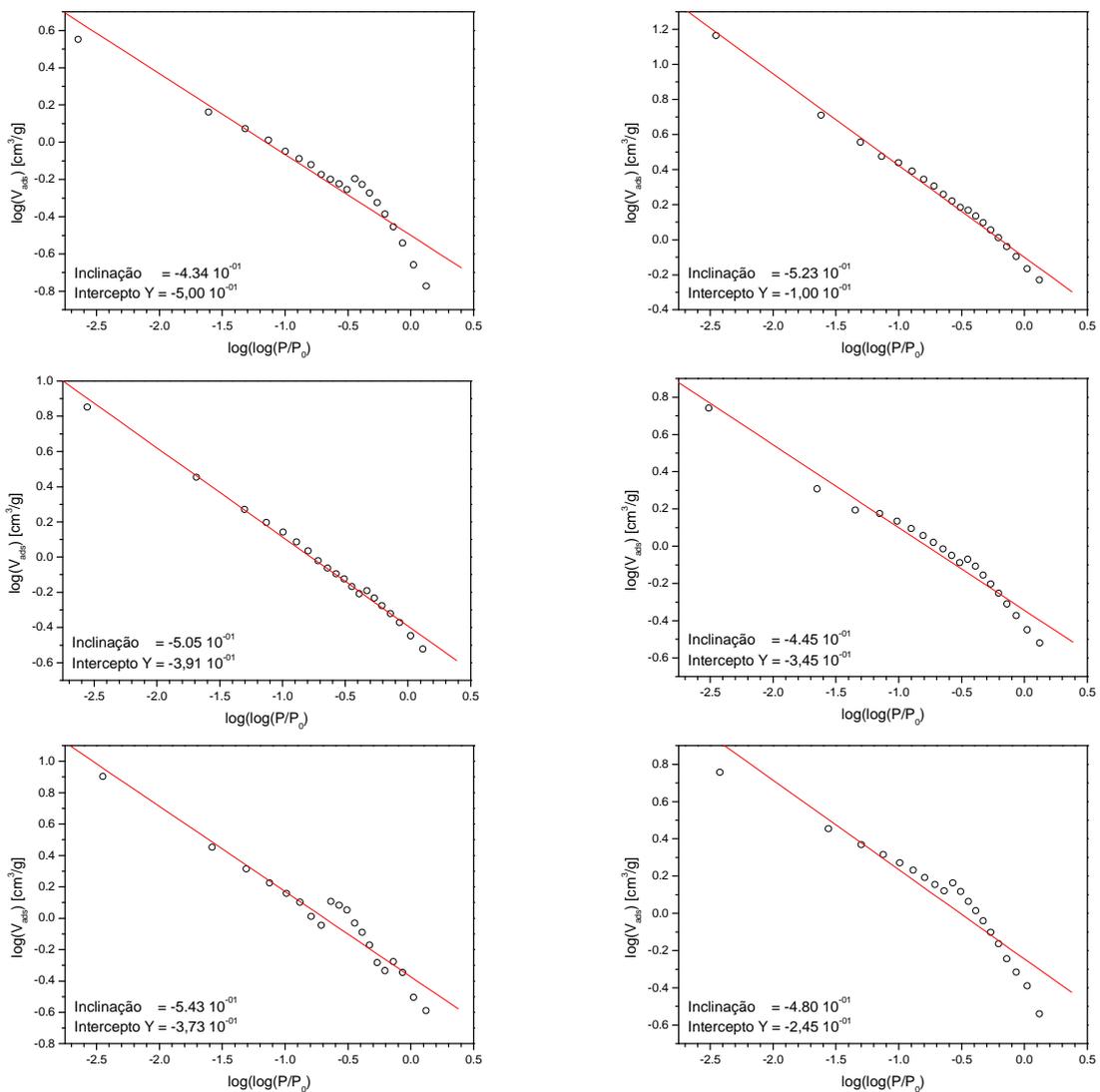


Figura 4.12 – Gráficos dos Ajuste do Método Fractal.

#### 4.4.6 Resumos das principais características da estrutura de poros

Com o intuito de resumir todas as propriedades quantitativas determinadas experimentalmente e relacionadas com a estrutura de poros, estas são mostradas na Tabela 4.1, a qual resume todos estes resultados em função da concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Note que a tabela não faz referência às distribuições de tamanhos de poros, as quais foram mostradas nos itens 4.4.3 e 4.4.4.

Tabela 4.2 – Resultados Obtidos para as amostras de Y123 com diferentes níveis de dopagem de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Concentração % $\text{Sb}_2\text{O}_3$	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	Volume Poro $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$	Volume Poro BJH $10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$	D
0	1,5	3,1	6,2	2,6
0,3	3,3	11,9	23,2	2,5
0,4	1,8	5,2	11,4	2,5
0,5	1,8	4,5	9,0	2,6
0,7	1,7	7,1	14,2	2,5
1,0	2,2	6,0	10,1	2,5

#### 4.5 Discussão dos Resultados da estrutura de poros

A porosidade foi determinada através de dois métodos, o primeiro a partir da distribuição do tamanho de poro (QSDFT), enquanto o segundo foi através do método BJH. A diferença entre os valores absolutos deste parâmetro nos dois métodos é devido ao fato do modelo BJH leva em consideração as distribuições de poros, onde ha predominância de mesoporos, os quais são incluídos para estimar o volume total de poros. A porosidade BJH é da mesma ordem de grandeza, que a encontrada na literatura, para YBCO123 puro e sem dopar, e obtida através da mesma técnica experimental [28]. Tendo em conta a porosidade (método BJH) relatada na Tabela 4.2 e a densidade teórica para o YBCO123 ( $\rho_{\text{teor}} \approx 6,4 \text{ g/cm}^3$ ), pode-se estimar  $\rho_{\text{EXP}}/\rho_{\text{teor}} \approx 96\%$  para a amostra não dopada. Este valor elevado para  $\rho_{\text{EXP}}/\rho_{\text{teor}}$  deve ser esperado para uma amostra preparada a uma temperatura de sinterização alta (950 °C) como a

utilizada aqui, e está de acordo com relatórios na literatura para amostras preparadas em condições similares [64].

Deve se destacar que, todas as amostras dopadas tem uma porosidade mais elevada, em comparação com a não dopada (sem  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). Também tendo em conta apenas as amostras dopadas, a menor porosidade é obtida para aquela com  $[\text{Sb}_2\text{O}_3] = 0,5\%$  em peso. Acredita-se que a maior porosidade relativa para a amostra de  $0,3\%$  em peso parece ser uma característica associada com a morfologia desta amostra em particular, não estando relacionada com o nível de dopagem particular desta amostra. O aumento da porosidade com a dopagem, quando comparada com a amostra não dopada está em oposição com os resultados apresentados em [58] e confirma os resultados em [61]. No entanto, deve ser apontado que as porosidades para as amostras dopadas são espalhadas, não seguindo uma tendência particular quando o nível de dopagem é aumentado. Isto pode indicar que de acordo com as nossas condições experimentais o aumento de pequenas proporções de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  não modifica a porosidade numa tendência definida nas amostras dopadas.

Todas as distribuições mostraram o mesmo comportamento, do ponto de vista qualitativo, com a presença de um único pico significativo para poros com largura inferior a 4 nm, como pode ser observado na figura 4.8. A Figura mostra a distribuição de tamanho de poros na forma  $dS/dR=f(R)$ , sendo S é a área superficial específica e R é a largura de poros, tal como obtido através do método QSDFT, na região de baixos tamanhos de poros. As distribuições de tamanhos de poros, Figuras 4.8 a 4.11, contêm apenas um pico significativo, indicando que todas as amostras possuem principalmente uma classe de poros, em concordância com um estudo semelhante realizado em YBCO123 puro (sem dopar) [65]. Pode também ser notado que os valores máximos das distribuições estão localizados em tamanhos de poros na gama de 1,5 nm a 3 nm. Assim, de acordo com a classificação de poros geralmente aceita na literatura, as amostras devem ter uma estrutura de poros que contêm certa percentagem de microporos com os restantes sendo mesoporos de diferentes escalas. Ou seja, os dados apontam também para a ideia de que os poros são formados por uma mistura de microporos e majoritariamente mesoporos. Por

exemplo, as medidas de QSDFT para a amostra de 0,4%, em peso, proporcionam um volume de poro de  $7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  para poros com tamanhos inferiores a 2 nm, o que significa que cerca de 13% do volume total dos poros é ocupada por microporos.

O aumento da área superficial específica [47] pode ser provocada por dois efeitos, o decréscimo no tamanho de partícula e a geração de porosidade. Assim, o fato de todas as amostras dopadas mostrarem uma maior área superficial do que a não dopada, pode ser explicado como sendo devido ao aumento da porosidade nas amostras dopadas. No entanto, destaca-se que as amostras com concentrações entre 0,4 e 0,7  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  % em peso, mostram áreas  $S_{\text{BET}}$  relativamente semelhantes, apesar de seus diferentes níveis de porosidades (por exemplo, observe a menor porosidade da amostra 0,5 %). Isto pode sugerir que, nesta gama de concentrações o crescimento de cristais pode estar influenciando os resultados para a área superficial.

Todas as amostras apresentam o mesmo coeficiente fractal entre 2,5 a 2,6. Este valor do coeficiente foi fornecido pelo instrumento, usando-se os intervalos de pressões relativas sugeridos na literatura. Isto sugere que a homogeneidade da estrutura de poros é a mesma. No entanto deve-se destacar que o ajuste realizado pelo próprio programa do sistema experimental não parece satisfatório conforme pode ser apreciado na figura 4.12. Este ponto precisa ser investigado mais a fundo.

Todos os estudos realizados neste trabalho sugerem que a dopagem com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  aumenta a porosidade em relação à amostra não dopada. Não obstante, a estrutura de poros das amostras dopadas não muda significativamente para pequenas concentrações de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , como as usadas aqui. Todas as amostras apresentam porosidades da mesma ordem, contendo uma pequena proporção de microporos e o restante sendo mesoporos de diferentes tamanhos.

#### 4.6 Medidas de Corrente Crítica e relação com a concentração de $[Sb_2O_3]$

As medidas de corrente crítica foram realizadas através do método de quatro pontas. Quatro contatos elétricos foram feitos sobre as amostras usando-se tinta de prata, sendo que as amostras não foram esquentadas para conseguir bons contatos. As amostras foram imersas num banho de  $N_2$  líquido o que garantiu uma temperatura fixa durante as medidas. Foi utilizado uma fonte de tensão e um nanovoltímetro para realizar as medidas. Várias medidas foram realizadas, com diferentes pedaços de amostras, e os valores mostrados na Figura 4.13 representam uma média desses resultados. Na figura são representados os valores da densidade de corrente crítica de transporte em função da concentração (em peso) de  $Sb_2O_3$ . Conforme destacado, a temperatura durante as medidas foi mantida fixa, especificamente 77 K. Não foram aplicados campos magnéticos externos durante as medidas.

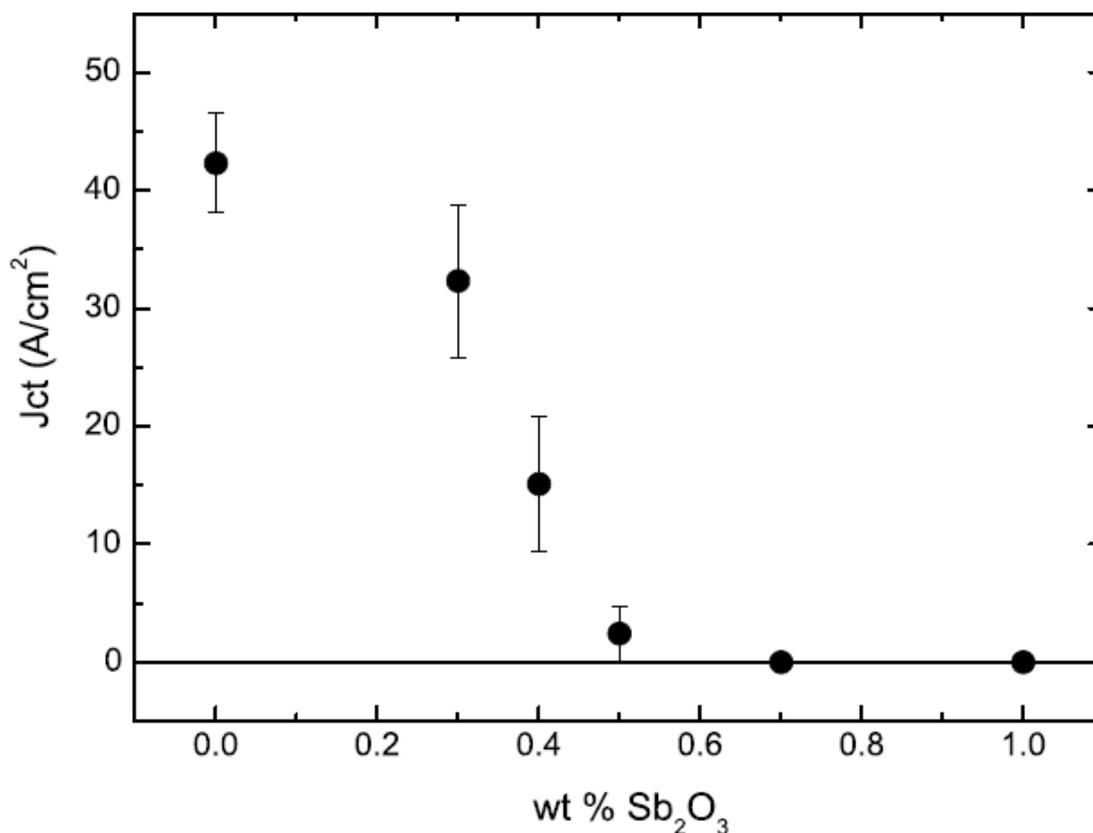


Figura 4.13 - Corrente crítica das amostras dopadas com  $Sb_2O_3$  em função da concentração.

Como pode ser observado, nas amostras sem dopagem ( $x = 0$ ) e com concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  igual a 0,3 % em peso,  $J_{CT}$  está acima de  $30 \text{ A/cm}^2$ . À medida que a concentração é aumentada os valores de  $J_{CT}$  são reduzidos em mais de 90% do valor da amostra não dopada. Várias medições não detectaram corrente crítica de transporte, dentro da nossa resolução experimental, para as amostras com 0,7 e 1,0% de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Na figura as barras de erros são os desvios padrões encontrados através de diferentes medidas.

Os dados deste trabalho mostram que a dopagem com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  não melhora a natureza supercondutora das regiões intergranulares, ou seja, não melhora o acoplamento supercondutor através das fronteiras de grãos, em concordância com o reportado em [66]. É muito importante destacar que, neste trabalho não se encontrou o aumento abrupto e significativo de  $J_{CT}$  para um determinado nível de dopagem de 0,5 % em peso, que foi reportada para filmes finos policristalinos [59]. Talvez, esta diferença pode estar associada com a natureza cristalina (orientação ao longo do eixo c) dos filmes usados neste trabalho em comparação com as amostras bulk, mais desordenadas usadas aqui, e onde acredita-se que deve existir uma grande predominância de um grande número de fronteiras de grãos de ângulo elevado. Note ainda que, para a amostra com 0,5 % em peso a porosidade parece ser menor, assim como também a estrutura de poros parece ser ligeiramente mais desordenada, conforme detectado por meio do coeficiente de fractal (ver Tabela 4.2). Talvez este efeito torne-se crucial no caso de filmes orientados ao longo do eixo c ou para amostras texturadas. Apesar de que, uma porosidade mais elevada para as amostras dopadas (em comparação com a não dopada) deve reduzir a seção transversal efetiva para o transporte de corrente elétrica. Deve notar-se que a porosidade permanece inalterada conforme a concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  é aumentada, enquanto  $J_{CT}$  diminui abruptamente, chegando a desaparecer em maiores níveis de dopagem. Isto mostra que, para as nossas amostras bulk deste sistema em particular, não há uma correlação clara entre as dependências da porosidade e  $J_{CT}$  com a dopagem. Assim, o decréscimo contínuo de  $J_{CT}$  deve ser associado à uma ação eventual do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  durante a sinterização o que provocaria diferentes efeitos levando a uma diminuição do acoplamento supercondutor intergranular, reduzindo conseqüentemente  $J_{CT}$ .

Acredita-se que os efeitos mostrados aqui podem ser explicados levando em consideração a baixa temperatura de fusão do composto  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $656^\circ\text{C}$ ), combinada com uma elevada temperatura de sinterização ( $950^\circ\text{C}$ ). Esta situação experimental durante a sinterização deve estimular a produção de uma fase líquida que segrega nas fronteiras de grãos durante a sinterização [67]. Este efeito deve aumentar com a dopagem, com a fase líquida se espalhando de forma mais eficaz para os contornos de grão e deteriorando as propriedades supercondutoras das fronteiras de grãos [59][67].

A fase líquida também pode impedir a oxigenação eficiente das fronteiras de grãos. Neste sentido, simulações recentes usando dinâmica molecular mostram que a falta de oxigênio provoca inomogeneidades de carga (buracos) nas regiões das fronteiras de grãos em sistemas supercondutores como os estudados aqui [68]. No mesmo estudo foram feitos cálculos através da construção de um hamiltoniano *tight-binding* para um supercondutor com simetria tipo  $d$  (é o caso do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ) e os mesmos mostraram que a acumulação de inomogeneidades de carga nas fronteiras de grãos representam o mecanismo predominante para a supressão da supercorrente nestes sistemas [68]. Logo, sugere-se que a presença da fase líquida durante a sinterização prejudique a oxigenação das fronteiras de grãos, o qual leva a uma degradação das propriedades supercondutoras destas regiões, o que conduz a uma redução de  $J_{CT}$ . Finalmente, tudo indica que para níveis elevados da dopagem de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , estes fatores, em adição a outros como a presença da fase secundária detectada nas nossas medições de raios-x, combinam-se para quebrar a capacidade de transporte elétrico das amostras, tornando  $J_{CT}$  a zero.

#### 4.7 Conclusões Parciais

Os resultados mostram que:

- ✓ Não é possível detectar fase secundária contendo  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  em amostras de YBCO123 através de análises de raios-x, para baixas concentrações desse óxido.
- ✓ A dopagem das amostras de YBCO123 com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  alteram a estrutura de poros, aumentando a porosidade.
- ✓ Não existe uma relação direta entre a porosidade e a concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nas amostras dopadas.
- ✓ Quanto maior a concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , menor a densidade de corrente crítica de transporte ( $J_{CT}$ ).
- ✓ O  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , por ter um baixo ponto de fusão, faz com que haja uma fase líquida durante a síntese, essa fase líquida se espalha pelas fronteiras de grãos deteriorando as mesmas.
- ✓ A fase líquida também pode impedir a difusão de oxigênio nas fronteiras de grão, degradando ainda mais as propriedades supercondutoras das fronteiras de grãos.

## Capítulo 5

A fim de produzir amostras com diferente estrutura de poros foram sintetizadas espécies de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBCO123) usando-se diferentes tempos de sinterização conforme exposto no capítulo de técnicas experimentais. O objetivo central é contar com um conjunto de amostras pertencentes ao mesmo sistema físico, porém com características diferentes em relação à porosidade. Finalmente, estes resultados com relação à porosidade foram correlacionados com as propriedades elétricas de transporte destas amostras, especificamente, com a densidade de corrente crítica de transporte. Deve-se destacar que a escolha do tempo de sinterização para controlar a porosidade se deve a facilidade com que este parâmetro pode ser controlado durante a preparação das amostras.

Neste capítulo e para fins de simplificar a discussão, as amostras sintetizadas com um tempo específico serão identificadas com uma notação particular, por exemplo, a amostra sintetizada durante 24 horas será identificada como amostra 24h e assim por diante.

### 5.1 Caracterização estrutural das amostras

As medidas de raios-x foram refinadas e analisadas através da utilização do programa FullProf. Para as análises Rietveld o grupo espacial Pmmm ( $n^\circ 47$ ) foi assumido para todos os difratogramas. Os ajustes confirmaram que para todos os difratogramas os principais picos de Bragg pertencem à estrutura cristalina do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ , de acordo com a base de dados correspondentes ao *Centro Internacional de Dados de Difração* (ICDD). As diferenças entre as posições experimentais e as teóricas obtidas através do ajuste foram sempre muito pequenas. Ao mesmo tempo não foram detectados outros picos (intensidade relativa acima de 5%) que pudessem ser associados com impurezas ou fases secundárias. Sendo assim, pode-se concluir que as

amostras preparadas apresentaram a estrutura cristalina correspondente ao sistema YBCO123.

Os gráficos que mostram os difratogramas realizados nas amostras, juntamente com os ajustes teóricos decorrentes do refinamento Rietveld são mostrados na Figura 5.1. Neste gráfico, os pontos em vermelho representam os dados experimentais, a linha preta é o ajuste computacional e a linha azul na parte inferior é a diferença entre os dados experimentais e teóricos.

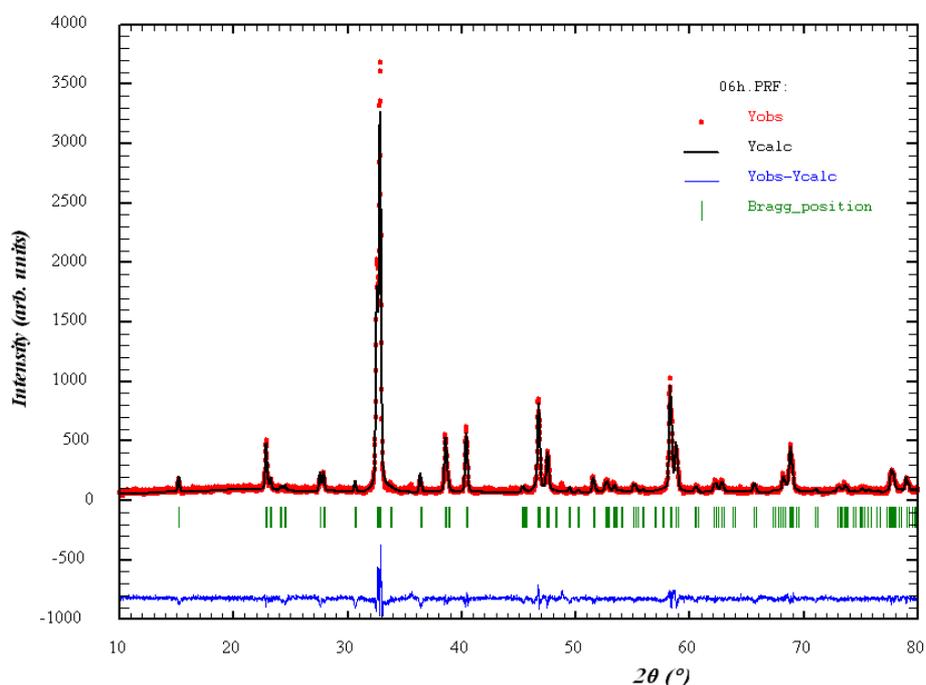


Figura 5.1 - Raios-X das amostras produzidas com diferentes tempos de sinterização.

Através do refinamento *Rietveld* foi possível obter os parâmetros de rede das amostras. Um resumo sobre estes resultados aparece mostrado na Tabela 5.1. Apesar de não ser o objetivo desta tese, nota-se que o uso de diferentes tempos de sinterização não modificou significativamente os parâmetros de rede das amostras estudadas. Em outras palavras, não foi detectada uma tendência clara de variação da estrutura cristalina em função do tempo de sinterização.

Tabela 5.1 - Parâmetros de rede das amostras sintetizadas em diferentes tempos.

Tempo de Síntese (h)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
6	11,6638	3,8849	3,8245
12	11,6656	3,8860	3,8242
24	11,6990	3,8895	3,8270
48	11,6641	3,8860	3,8248
72	11,6683	3,8869	3,8225

## 5.2 Caracterização da transição Supercondutora

Uma vez verificado as propriedades estruturais das amostras, mostrando então que todas elas apresentam uma transição supercondutora. As curvas experimentais de magnetização em função da temperatura,  $M(T)$ , são mostradas na Figura 4.5, conforme a metodologia discutida no capítulo 2. Pode-se observar que em todas as amostras existe uma transição para um estado diamagnético Figura 5.2 [10]. A temperatura crítica ( $T_C$ ) foi definida como aquela onde é iniciada a transição ao estado de magnetização negativa (diamagnetismo). Deve ser dito que não foram usados correções por efeito de desmagnetização nas medidas, já que o objetivo principal foi detectar o caráter supercondutor das amostras, ou seja, determinar a temperatura crítica das mesmas. Seguindo este último critério os valores encontrados para  $T_C$  estão todos em torno de  $89 \pm 1K$ .

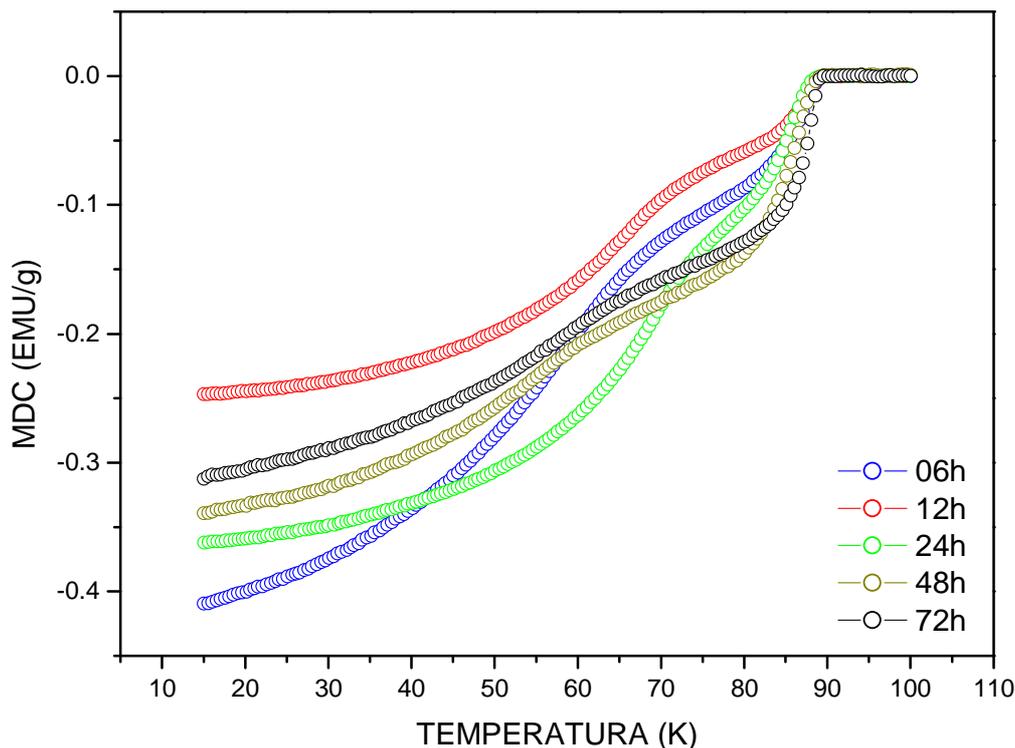


Figura 5.2 - Curva de magnetização em função da temperatura das amostras produzidas com diferentes tempos de síntese.

### 5.3 Caracterização da estrutura de poros

Neste item é discutido como o uso de diferentes tempos de sinterização afeta significativamente a distribuição de poros, mais especificamente a estrutura dos mesmos. Apesar do sistema YBCO123 ser um sistema amplamente estudado na literatura, enfatizamos que um estudo tão abrangente sobre esta problemática, mostrando detalhadamente os diferentes parâmetros da distribuição de poros neste sistema, não aparece reportado na literatura, pelo menos, de acordo com os conhecimentos do autor desta tese.

#### 5.3.1 Isotermas de Adsorção/Dessorção

As curvas de absorção e dessorção foram obtidas no sistema experimental *Autosorb-1* da *Quantachrome*, seguindo a rotina experimental descrita no

capítulo sobre técnicas experimentais. A Figura 5.3 na página seguinte mostra todas as curvas de sorção obtidas nas amostras estudadas.

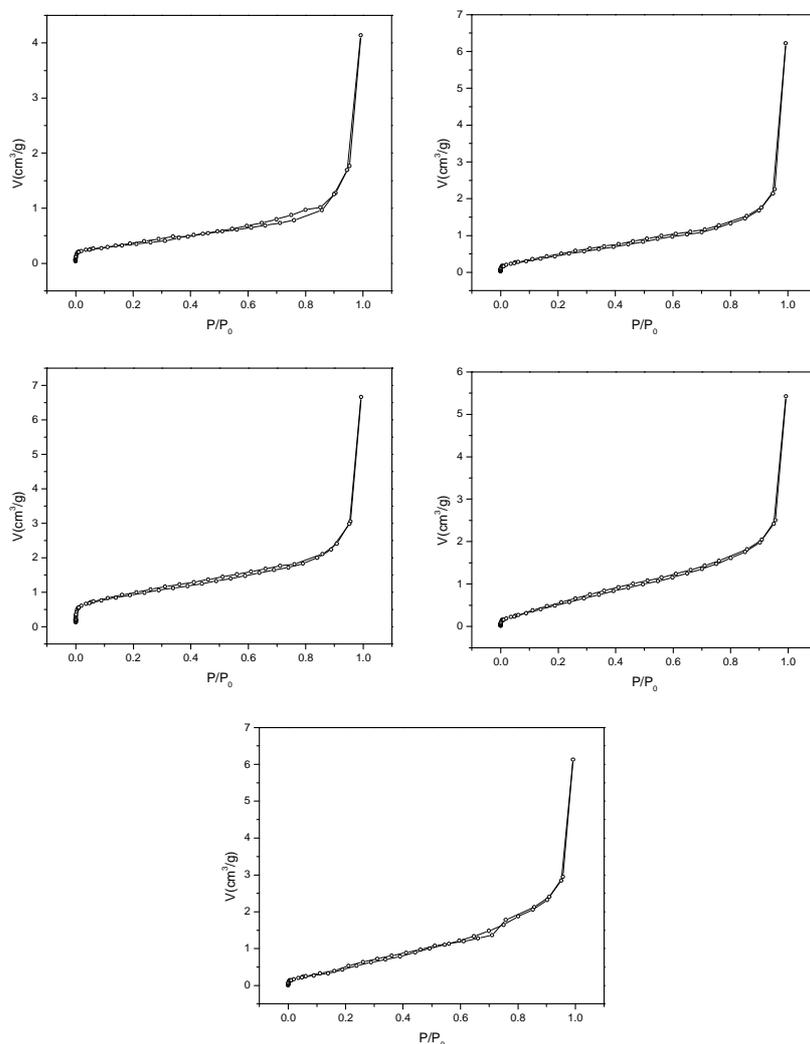


Figura 5.3 - Curva de Sorção e Dessorção das amostras de YBACO123 com diferentes tempos de síntese.

Estas curvas foram o ponto de partida para a obtenção de muitos parâmetros relacionados com a estrutura de poros das amostras, a simples análise visual das mesmas já nos fornece informações interessantes. Com base no formato das Isotermas obtidas, pode-se classificá-las como *isotermas tipo II* [47], o que indica que estes espécimes estudados representam materiais não porosos. Esse tipo de isoterma tem formato tipo S com um “*joelho*” logo no início da curva, em torno de pressões relativas  $P/P_0 \approx 10^{-2}$ . Este “*joelho*” indica que o preenchimento da primeira monocamada com  $\text{N}_2$  está completa, sendo que a

partir daí, isto é para pressões maiores, começa o preenchimento de multicamadas. Outro ponto a ser observado é a não existência de histereses nas curvas o que significa a não existência de condensação por capilaridade em mesoporos de grande tamanho [48].

### 5.3.2 Porosidade total

A porosidade é o parâmetro comum que mais é reportado em estudos sobre a influência do caráter poroso nas propriedades físicas de supercondutores cerâmicos. Neste trabalho a porosidade (reportada em  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) representa o volume total da amostra que é ocupado pelos poros. Com o objetivo de determinar a mesma, o volume do adsorbato foi medido a pressões relativas próxima de 1 ( $P/P_0 \approx 1$  na figura 6.3) e convertido em volume ocupado pelos poros em  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Os valores obtidos para a porosidade foram os seguintes:  $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$  (amostra 6h),  $9,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$  (amostra 12h),  $10,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$  (amostra 24h),  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$  (amostra 48h) e  $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{g}$  (amostra 72h).

### 5.3.3 Microporosidade

A porosidade ou volume total de poros conforme calculada no item anterior representa de fato o volume total ocupado por todas as classes de poros, sejam eles microporos, mesoporos ou macroporos. Como será mostrada a seguir, a distribuição de poros, nestas amostras, é formada por poros de diferentes escalas. Neste sentido a *União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)* classifica poros com diâmetro menor do que 2 nm como microporos [44]. Isto coloca uma questão que é a seguinte: Então, qual o volume da amostra ocupado somente por microporos? Esta questão foi abordada de duas maneiras. A primeira foi através de uma medida direta da microporosidade, ou seja, foi escolhida uma pressão relativa que correspondesse ao preenchimento de poros com tamanho menor do que 2 nm e feita a leitura do volume ocupado pelos poros. Identificou-se nesta tese este parâmetro como  $V_{\text{micro}}$ . Os valores obtidos para  $V_{\text{micro}}$  foram os seguintes:

$5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 6h),  $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 12h),  $16,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 24h),  $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 48h) e  $8,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 72h).

#### 5.3.4 Microporosidade pelo método de DR.

Baseado no modelo Dubinin e Radshkevich [56] pode-se também inferir os valores de microporosidade. O objetivo aqui foi usar uma segunda aproximação para detectar microporosidade e poder comparar, pelo menos qualitativamente, os valores e/ou tendências encontrados por dois métodos diferentes. Seguindo a metodologia do modelo foram encontrados os seguintes valores para a microporosidade obtida pelo método DR ( $V_{DR}$ ):  $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 6h),  $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 12h),  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 24h),  $4,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 48h) e  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  (amostra 72h).

#### 5.3.5 Área específica superficial

Este parâmetro talvez seja o mais conhecido com relação à estrutura de poros de um sistema [46]. As áreas superficiais das amostras foram determinadas pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller). As curvas  $\frac{1}{w((P_0/P)-1)}$  em função de  $P/P_0$  para todas as amostras e na região onde o modelo é aplicável (região de pressão parcial  $P/P_0$  entre 0,05 e 0,35) são mostrados na Figura 5.4 [47].

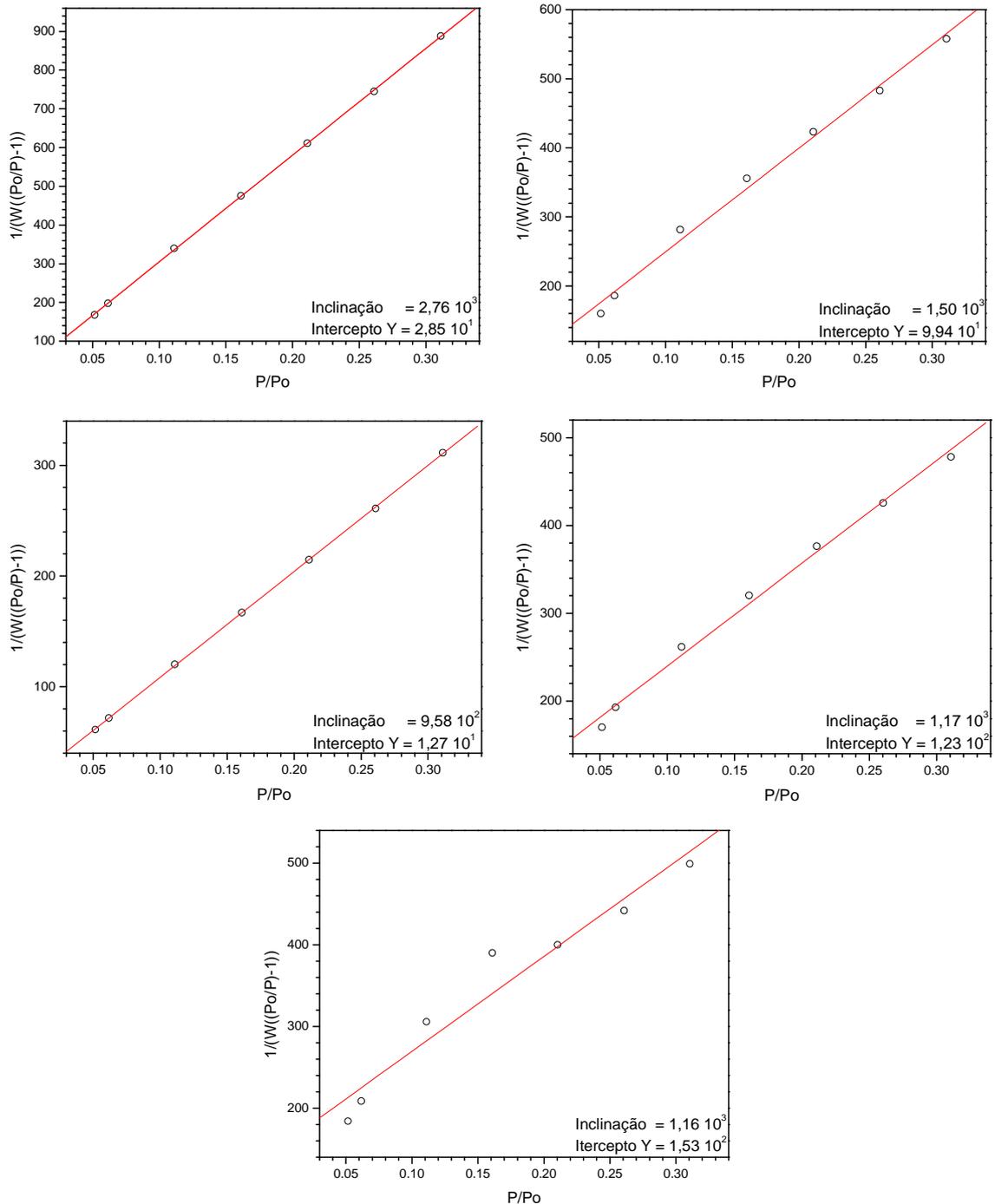


Figura 5.4 - Análise através do método BET (7 pontos) das curvas de sorção visando obter a área superficial das amostras.

Com base nas curvas apresentadas anteriormente e seguindo as hipóteses do modelo BET foram obtidos os seguintes valores de área superficial específica:  $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$  (amostra 6h),  $2,2 \text{ m}^2/\text{g}$  (amostra 12h),  $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$  (amostra 24h),  $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$  (amostra 48h),  $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$  (amostra 72h).

### 5.3.6 Distribuição de Poros. Método QSDFT

O DFT método usa elementos da mecânica estatística além e levar em consideração a existência de poros de diferentes tamanhos e formatos. Foi utilizado neste trabalho o método “*Quenched Solid Density Functional Theory*” (QSDFT). Este modelo é equivalente ao método *NLDFT (Non Linear Density Functional Theory)* o qual é muito utilizado em outros trabalhos, porém tem como diferencial o fato de incorporar os efeitos da aspereza e heterogeneidade da superfície [53]. Para todas as amostras são mostradas duas distribuições obtidas através deste método. A Figura 5.5 mostra a curva de distribuição de poros na forma  $dS/dR = f(R)$ , onde  $S$  é área específica superficial,  $f$  é uma função específica e  $R$  representa o radio dos poros. Pode-se notar em todas as curvas a presença de um pico bem definido na região de tamanhos de poros aproximadamente menores do que 5 nm.

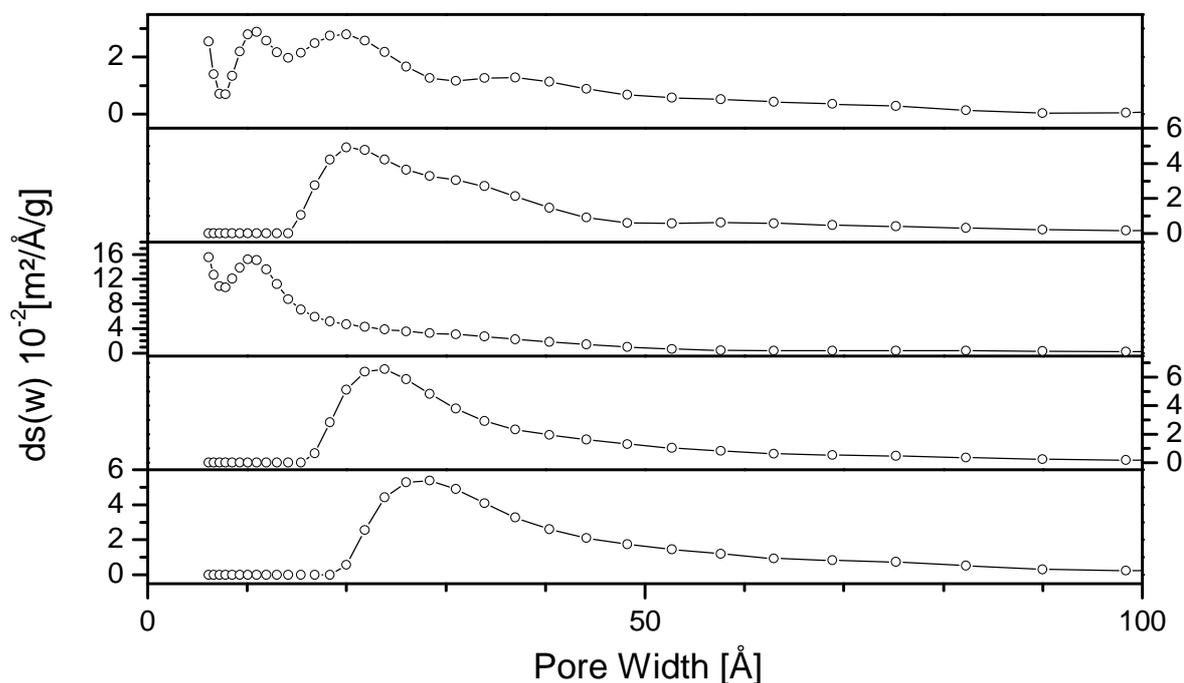


Figura 5.5 - Distribuição da área superficial dos poros em função da largura dos mesmos.

A Figura 5.6 mostra também a distribuição de poros, mas agora como uma curva  $dV/dR = f(R)$ , onde  $V$  é volume de poros,  $f$  novamente é uma função e  $R$

é o raio dos poros. Ambas as distribuições mostram comportamentos similares com picos bem definidos e em regiões similares.

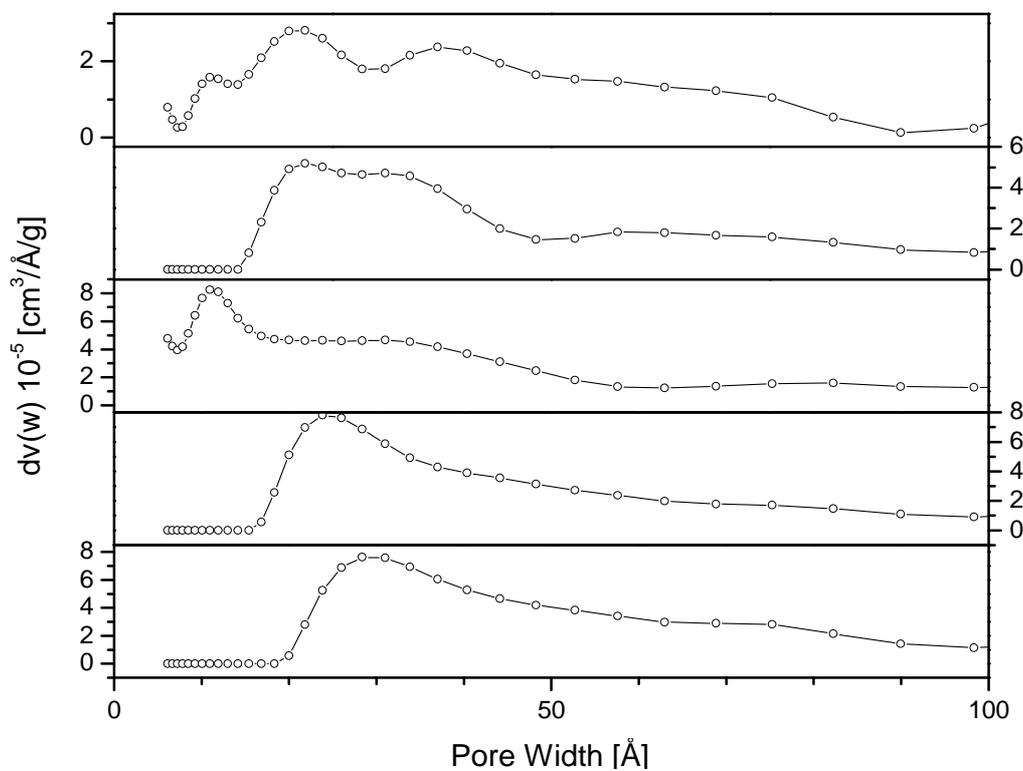


Figura 5.6 - Distribuição do volume dos poros em função da largura dos mesmos.

### 5.3.7 Coeficiente Fractal

O coeficiente fractal é um parâmetro que está mais exatamente relacionado com a estrutura da distribuição de poros, do que com a quantidade de poros propriamente. Este parâmetro dá uma ideia sobre o grau de homogeneidade da superfície das partículas e/ou poros. Quanto mais afastado do valor de referência = 2 é o coeficiente fractal de uma amostra, mais desordenada é a distribuição de poros. A teoria Frenkel-Halsey-Hill (FHH) proporciona o coeficiente fractal através de uma relação linear entre  $\log(V_{\text{abs}})$  vs  $\log \log(P/P_0)$  [55]. Estes gráficos são mostrados na Figura 5.7 para todas as amostras. Os coeficientes obtidos a través deste método foram os seguintes: 2,54 (amostra 6h), 2,51 (amostra 12h), 2,65 (amostra 24h), 2,52 (amostra 48h) e 2,45 (amostra 72h) respectivamente.

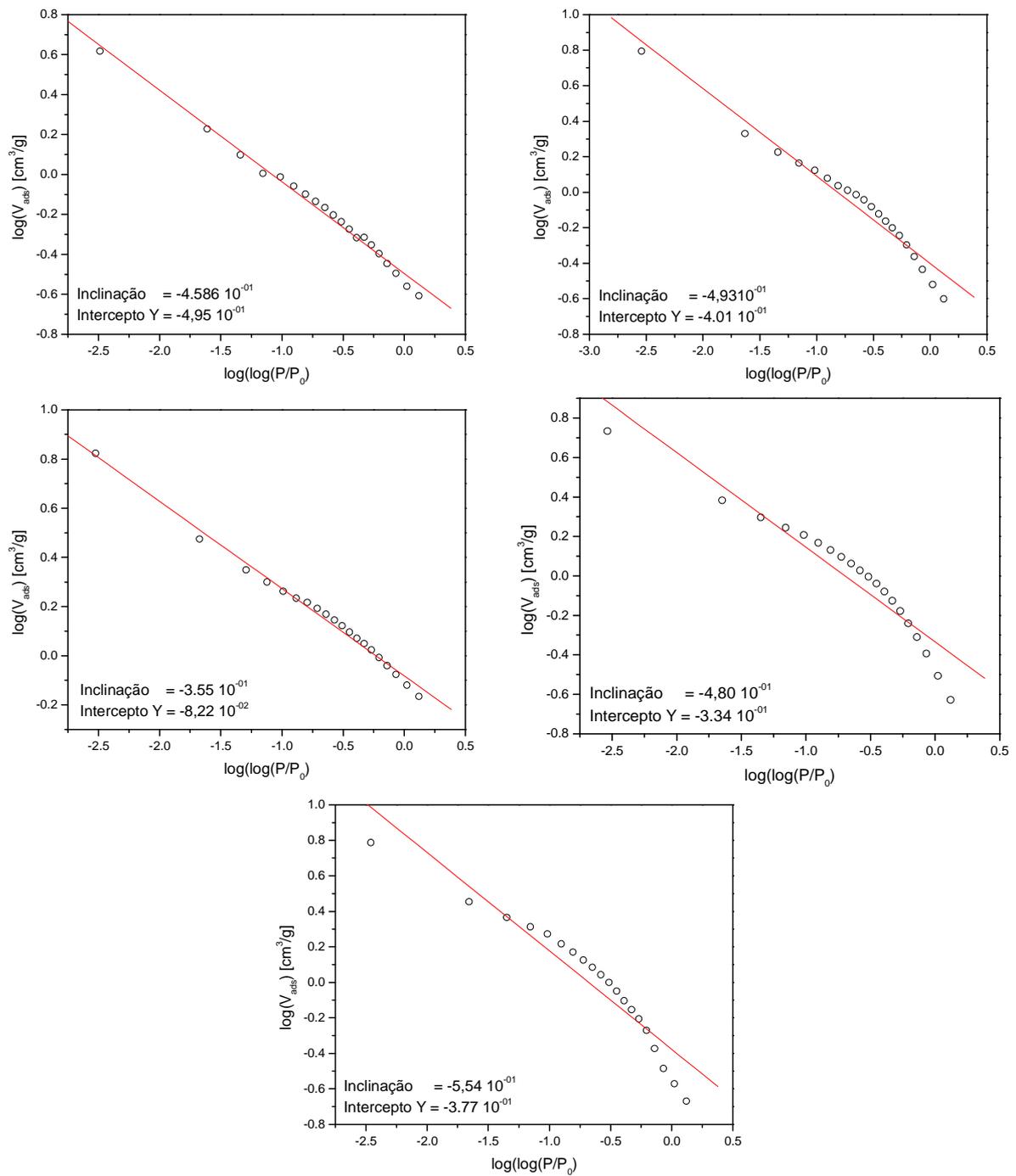


Figura 5.7 – Gráficos dos Ajuste do Método Fractal

### 5.3.8 Tamanho médio de poro

Se os poros são considerados como tendo formato cilíndrico, então através do volume do adsorvato pode ser encontrado um raio médio que quantifica o tamanho médio dos poros distribuídos na amostra. Os resultados obtidos para este parâmetro foram os seguintes: 206 Å (amostra 6h), 177 Å (amostra 12h), 115 Å (amostra 24h), 125 Å (amostra 48h) e por último 144 Å (amostra 72h). Note que este parâmetro apresenta um mínimo para a amostra sintetizada durante 24 horas.

## 5.4 Resumo sobre a estrutura de poros

Com o intuito de reunir todos os dados obtidos ao longo deste capítulo estes são apresentados na Tabela 5.2. Deve-se destacar que muitos destes resultados foram obtidos através de diferentes modelos teóricos, os quais são fundamentados em hipóteses específicas e/ou comportamentos matemáticos decorrentes destas hipóteses. Logo, o intuito da tabela é mostrar ou ressaltar comportamentos genéricos cujo análises em conjunto seja capaz de formar uma imagem completa sobre a influência do tempo de sinterização nas propriedades da estrutura de poros. Na tabela foi adicionada uma coluna extra onde é mostrada a relação  $V_{\text{micro}}/V_{\text{T}}$  a qual quantifica a proporção do total de poros que pode ser considerada pertencendo à classe *microporos*. Este parâmetro será útil na discussão dos resultados.

Tabela 5.2 - Principais resultados encontrados neste capítulo.

Tempo	$S_{\text{BET}}$	$V_{\text{T}}$	$V_{\text{DR}}$	$V_{\text{micro}}$	$V_{\text{micro}}/V_{\text{T}}$	$r_{\text{P}}$	D
Horas	$\text{m}^2/\text{g}$	$\text{cm}^3/\text{g}$	$\text{cm}^3/\text{g}$	$\text{cm}^3/\text{g}$	%	Å	
6	1,3	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	8	206	2,54
12	2,2	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	8	177	2,51
24	3,6	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$16,0 \cdot 10^{-4}$	16	115	2,65
48	2,7	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	10	125	2,52
72	2,6	$9,5 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	9	144	2,45

## 5.5 Discussão da estrutura de poros

Um primeiro ponto importante a ser discutido está relacionado ao nível de porosidade ( $V_T$ ) o qual aumenta com o tempo de sinterização até atingir um valor máximo na amostra sintetizada durante 24 horas. Aumentos posteriores do tempo de sinterização não provocam aumento algum da porosidade que continua a ser inferior à encontrada durante 24 horas (ver Tabela 5.1).

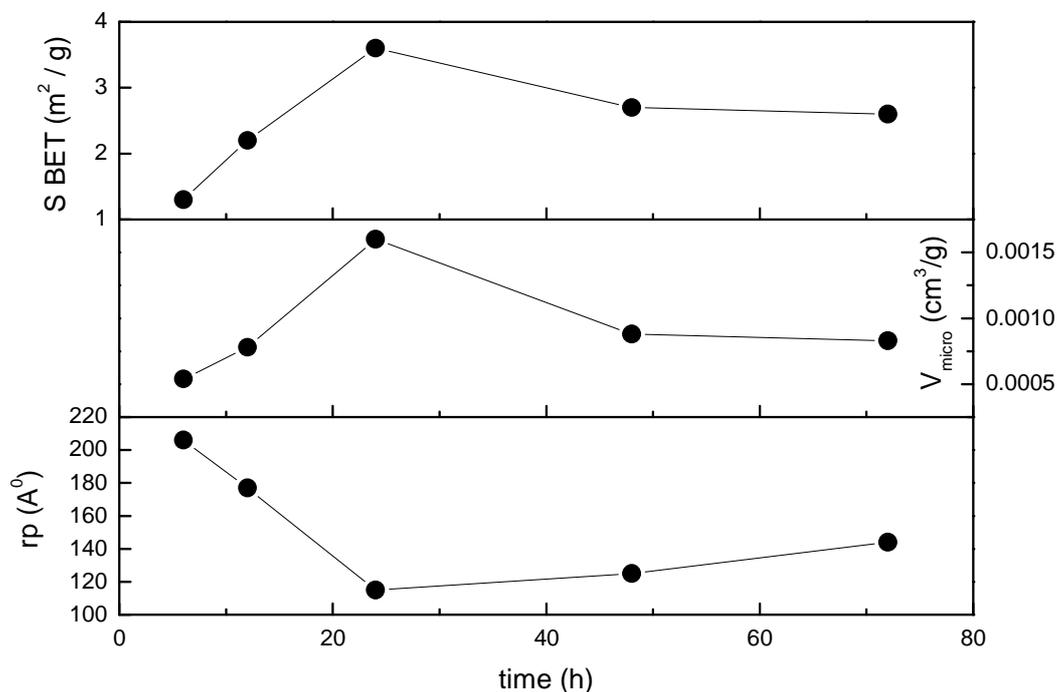


Figura 5.8 - Gráficos da porosidade total ( $V_T$ ), da área específica ( $S_{BET}$ ) e do tamanho médio de poros ( $r_p$ ) para os diferentes tempos de sinterização.

Como segundo ponto, pode-se destacar que esta mesma dependência é reproduzida qualitativamente pela área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e também pelo volume associado com a microporosidade ( $V_{micro}$ ), conforme mostrado na Figura 5.8. Note que dois fatores específicos podem aumentar a área específica da superfície das partículas ( $S_{BET}$ ). O primeiro é uma diminuição do tamanho das partículas enquanto o segundo é uma geração de porosidade. O aumento do tempo de sinterização promove partículas com tamanhos maiores o que deveria fazer com que  $S_{BET}$  em média tenda a diminuir. No entanto, os dados mostram uma relação direta entre  $S_{BET}$  e a porosidade, o que indica que

a alteração de  $S_{\text{BET}}$  com o tempo de sinterização é controlada pela modificação da porosidade (principalmente  $V_{\text{micro}}$ ).

De fato, foram usados dois métodos ( $V_{\text{micro}}$  e  $V_{\text{DR}}$ ) para estimar o volume de poros que pertencem à classe de microporos. Ambas as dependências com o tempo  $V_{\text{DR}}(t)$  e  $V_{\text{micro}}(t)$  podem ser observado na Tabela 5.2 ( $V_{\text{Dr}}$ ) ou na Figura 5.8 ( $V_{\text{micro}}$ ). Por um lado  $V_{\text{DR}}$  apresenta um valor quase constante em torno de  $\approx 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ , com a exceção da amostra sintetizada durante 24 horas que tem a sua microporosidade significativamente aumentada para  $12,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ . O mesmo comportamento qualitativo pode ser verificado se a microporosidade é analisada através  $V_{\text{micro}}$ , como pode ser observado no gráfico da Figura 5.8. Além disso, a Tabela 5.2 mostra que relação  $V_{\text{micro}}/V_{\text{T}}$  está entre 8% e 10% para todas as amostras, exceto para a sintetizada durante 24 horas onde um significativo aumento de 16% pode ser visto. De maneira geral, o que os resultados mostram é que a amostra sintetizada durante 24 horas apresenta uma alteração da estrutura dos poros que é caracterizada por um desenvolvimento acentuado de microporos. Esta geração de microporos é em última instancia a que explica a dependência de  $S_{\text{BET}}(t)$ .

A análise está em concordância com as Figura 5.5 e Figura 5.6, que mostram as distribuições de ambos, o volume de poros e a área específica superficial, como função do raio do poro. Uma inspeção das distribuições revela que a curva para a amostra 24h está substancialmente deslocada para a esquerda em comparação com as outras, sinalizando uma abundancia de microporos na amostra. Por sua vez, o aumento da microporosidade para a amostra 24h deve ser equiparado com uma diminuição do volume médio dos poros e consequentemente, um menor tamanho médio dos poros. A dependência  $r_{\text{p}}(t)$  mostrado no gráfico final da Figura 5.8 mostra  $r_{\text{p}}$  com um valor mínimo justamente na amostra 24h, consistente com a idéia de geração de microporosidade neste tempo de síntese específico. Finalmente, em todas as amostras o coeficiente fractal é de cerca de  $D \approx 2,5$ , exceto para a amostra sintetizada durante 24 horas, onde  $D$  é ligeiramente superior (2,6). Pode-se especular que este elevado coeficiente fractal na amostra 24h reflete uma estrutura de poros mais heterogênea, em consequência da geração de

microporosidade. Nota-se que uma distribuição mais heterogênea de poros, com poros de diferentes escalas, tendo uma maior proporção de microporos, conduz a uma estrutura de partículas mais heterogênea.

Resumindo, os dados experimentais sugerem que sinterização em torno de 24 horas produz amostras com uma estrutura de poros contendo uma proporção elevada de microporos quando comparadas com outras amostras sintetizadas com outros tempos. Este fato provoca na amostra 24h um incremento da área superficial, uma distribuição de poros deslocada para menores tamanhos, um tamanho médio de poros menor, e por último, uma distribuição mais heterogênea de partículas.

Para entender o porquê isto ocorre deve-se prestar atenção ao processo de sinterização e como o tempo pode influenciar o mesmo. Em essência há dois mecanismos que atuam durante o processo de sinterização podendo influenciar de maneira diferente a estrutura de poros. O primeiro mecanismo consiste no crescimento de grãos maiores em detrimento de outros de tamanhos pequenos, o que leva a um aumento da porosidade. Já o segundo mecanismo está associado com um encolhimento do compacto, onde existe crescimento dos grãos através da geração de fronteira entre grãos, levando a uma diminuição da porosidade [69]. Ambos os mecanismos estão presentes durante a sinterização e competindo entre si. Os dados sugerem que, para tempos de sinterização até 24 horas o primeiro mecanismo pode ser mais importante ou ativo o que conduz a um aumento da porosidade. Por sua vez conforme o tempo é aumentado ainda mais, os tamanhos grandes das partículas pré-formadas de YBCO123 ativam o segundo mecanismo o qual domina o processo e conduz a uma diminuição da porosidade.

Outro ponto a ser consideração é a difusão de oxigênio para o interior das amostras durante o processo de oxigenação, o qual foi realizado aqui a baixas temperaturas (450 °C) e depois da sinterização. Determinados teores de oxigênio fazem com que o YBCO123 experimente uma transformação de fases estrutural de tetragonal para ortorrômbica (TO) [70] a qual é crucial para o caráter supercondutor das amostras. Esta transformação de fases produz

mudanças anisotrópicas no volume da célula unitária o que resulta em uma tensão que é relaxada por meio do desenvolvimento de microfissuras nas amostras. Logo, o próprio processo de oxigenação pode levar a um aumento da porosidade. Uma vez que todas as amostras foram oxigenadas em condições idênticas, um aumento da porosidade devido à difusão de  $O_2$  deveria acontecer para todas as amostras. Entretanto, pode-se especular que uma vez que a amostra 24 tem uma grande quantidade de poros, já desde antes do processo de oxigenação, então este próprio processo pode aumentar a sua porosidade muito mais nesta amostra do que nas outras amostras.

### **5.6 Densidade de corrente crítica de transporte e relação com a estrutura de poros**

O ponto mais importante desse estudo é como varia a densidade de corrente crítica de transporte ( $J_{CT}$ ) com a estrutura de poros. Como todas as amostras apresentaram a mesma temperatura crítica ( $T_C$  em torno de 89K) então foram realizadas medidas de  $J_{CT}$  nas diferentes amostras. As medidas foram realizadas seguindo as instruções e condições relatadas na parte de técnicas experimentais. É importante dizer que após medidas de curvas V-I, Figura 5.9, o mesmo critério de campo elétrico foi usado para determinar a corrente crítica com o intuito de poder comparar os valores medidos de  $J_{CT}$  nas diferentes amostras.

A dependência de  $J_{CT}$  com o tempo de sinterização pode ser observado no gráfico inferior da Figura 5.10. Na mesma figura foram também incluídas as dependências com o tempo de sinterização de  $S_{BET}$ ,  $V_{micro}$  e  $r_P$  respectivamente, para efeitos de comparação.

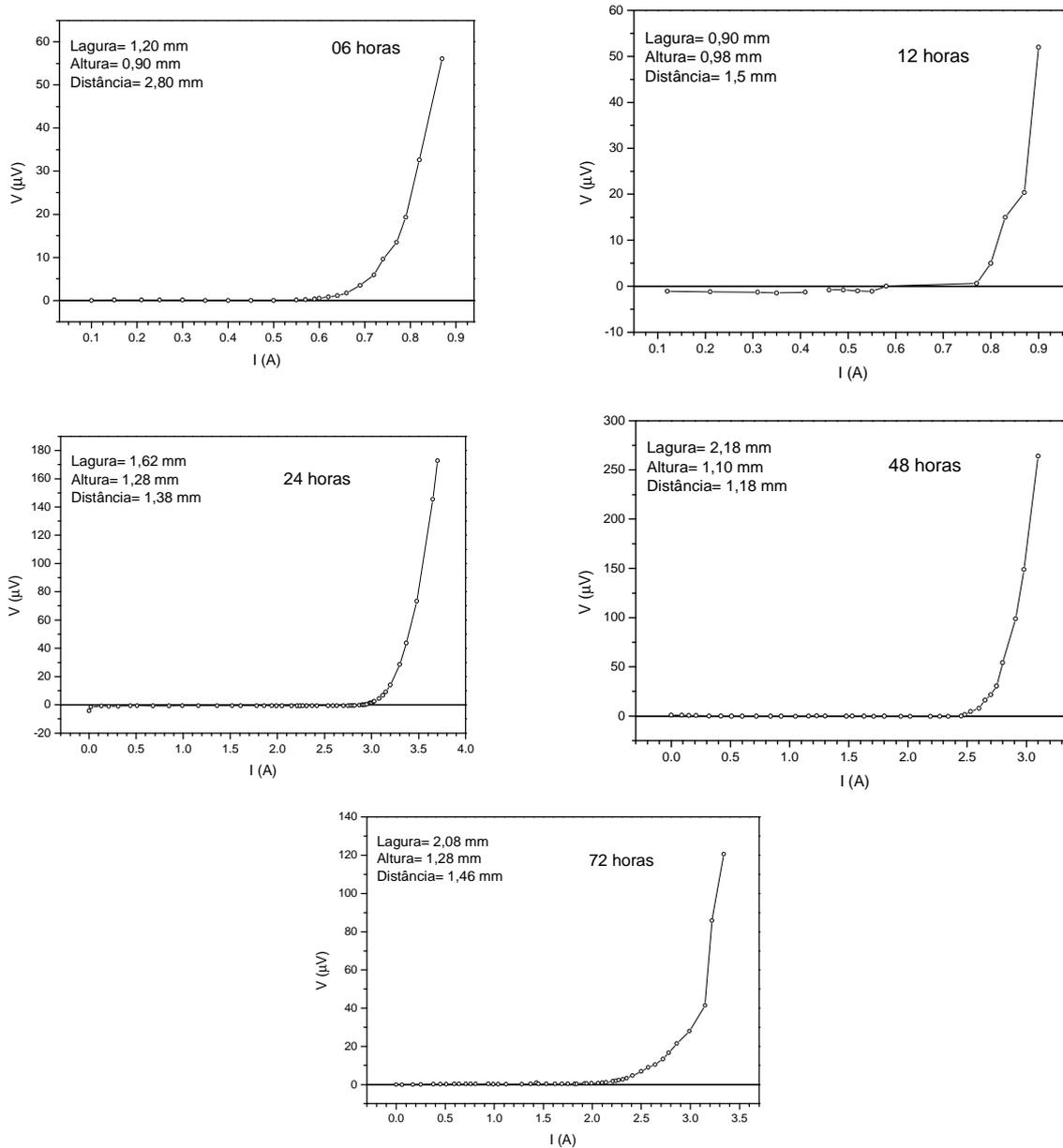


Figura 5.9 - Curvas voltagem-corrente a 77K, sem campo magnético externo.

A Figura 5.10 fornece algumas conclusões importantes: a primeira é que  $J_{CT}$  escala com os parâmetros  $S_{BET}$  e  $V_{micro}$  passando também por um máximo em 24 horas; já como segundo ponto pode também ser notado que  $J_{CT}$  é inversamente proporcional ao tamanho médio de poro. Do ponto de vista experimental, estes resultados sugerem a idéia de que a geração de uma

grande quantidade de poros com tamanhos pequenos (microporos) ajuda a produzir amostras com elevados valores  $J_{CT}$ .

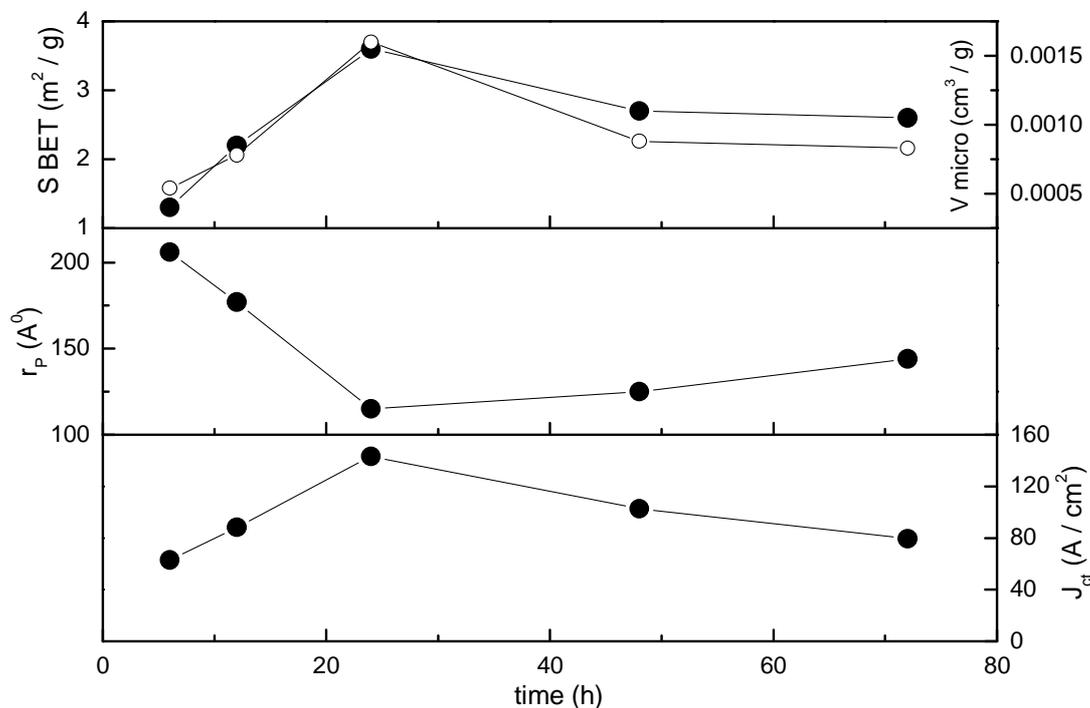


Figura 5.10 - Dependência com o tempo de sinterização de  $J_{CT}$  e alguns parâmetros correspondentes à estrutura de poros.

Para explicar isto deve-se levar em consideração que a densidade de corrente crítica de transporte de uma amostra cerâmica supercondutora está em última instância estreitamente relacionada com a estrutura granular da amostra. Um componente essencial da estrutura granular é a própria estrutura de poros, logo se supõe que uma mudança na estrutura de poros altere os valores de  $J_{CT}$  em concordância com os experimentos.

A princípio, quanto maior é a quantidade de poros em uma amostra, menor é a área transversal eficaz para o transporte elétrico e, conseqüentemente, uma menor  $J_{CT}$  devia ser esperado. Entretanto, os resultados mostraram uma correlação direta entre a geração de microporosidade e a densidade de corrente crítica de transporte. Isto sugere, que nessas condições experimentais a geração de poros de pequenas dimensões (microporosidade), se por um lado afeta muito pouco a área transversal para o transporte de corrente elétrica, por

outro lado, impulsiona algum outro mecanismo que não só compensa a diminuição da área eficaz, mas que também provoca um aumento de  $J_{CT}$ .

Este mecanismo pode ser associado com os efeitos que a estrutura de poros tem sobre a difusão do oxigênio para o interior das amostras [71]. Uma quantidade apreciável de microporos leva a um aumento significativo da área específica superficial das partículas e garante um melhor contato de toda a amostra com o oxigênio durante a fase de oxigenação. Em outras palavras, quanto maior a área superficial das partículas, maior então o teor de oxigênio que atinge a superfície da amostra. Ainda mais, a porosidade tem um papel importante para a difusão de  $O_2$  no interior das partículas conforme tem sido sugerido na literatura [72]. No entanto, a existência de mais poros para um valor fixo de porosidade (isto é, menor tamanho médio de poros) leva a uma concentração mais elevada de poros distribuídos no interior da amostra, o que permite uma melhor oxigenação da amostra como um todo. Em suma, o advento de uma grande quantidade de pequenos poros fornece o caminho para uma melhor oxigenação da amostra como um todo. Isto, não só melhora as propriedades supercondutoras das fronteiras de grãos como também pode, por exemplo, aumentar a fração supercondutora. Estes efeitos em conjunto levam a um aumento de  $J_{CT}$  como verificado experimentalmente aqui. Isto poderia explicar a correlação de  $J_{CT}$  com parâmetros como  $S_{BET}$  e  $V_{micro}$  conforme mostrado na Figura 5.10.

Finalmente, outro ponto que merece destaque é o fato de que a amostra sintetizada durante 24 h (superior  $J_{CT}$ ) também mostra um maior coeficiente fractal como visto na Tabela 5.2. Isto significa que esta amostra tem uma estrutura de poros mais desordenada ou heterogênea, o que pode ser traduzido em uma distribuição de partículas mais heterogênea também. Pode-se especular que, neste caso, o número médio de vizinhos para um cristalito da amostra seja maior. Isto sugere que pode existir mais contatos ou caminhos adicionais para o fluxo de corrente, o que pode promover uma maior percolação da corrente ao longo da amostra macroscópica, assim, uma maior  $J_{CT}$ .

## 5.7 Conclusões Parciais

Nossos resultados neste capítulo permitem concluir que:

- ✓ O tempo de síntese afeta a estrutura de poros das amostras de YBCO123 sintetizadas à 950°C.
- ✓ Todas as amostras estudadas, com diferentes tempos de síntese, são constituídas basicamente por micro e mesoporos.
- ✓ A porosidade e a área superficial são máximas para a amostra sintetizada por 24 horas.
- ✓ O aumento da porosidade para a amostra de 24 horas é determinada principalmente pela geração de microporos.
- ✓ A densidade de corrente crítica de transporte é máxima para a amostra de 24 horas, que por sua vez possui maior porosidade e área superficial.
- ✓ Os resultados sugerem há uma relação direta entre a microporosidade e área superficial das amostras com a densidade de corrente crítica de transporte.
- ✓ A microporosidade afeta a difusão de oxigênio na amostra, o que melhora o caráter supercondutor das fronteiras de grãos.

## Capítulo 6

### Modelo Computacional

No intuito de complementar o entendimento dos resultados experimentais obtidos sobre transporte elétrico, dos capítulos 4 e 5, foi desenvolvido uma simulação fenomenológica que leva em consideração o transporte de corrente elétrica em sistemas *bulk* como os estudados aqui. Desta forma, neste capítulo será discutido esse modelo desenvolvido. O modelo considera a percolação de corrente elétrica através de uma rede complexa, em três dimensões, formada essencialmente por grãos interconectados entre si através de fronteiras de grãos, sendo que pela primeira vez a porosidade foi incluída na simulação. A estrutura granular foi representada mediante a teoria de grafos usando-se também, pela primeira vez, a idéia de um espaço dividido em forma de mosaico de Voronoi. A corrente crítica de transporte do sistema simulado foi então identificada como o fluxo máximo através da rede complexa. São discutidos alguns resultados referentes a influencia das dimensões das amostras no transporte elétrico em nosso modelo 3D de percolação. Finalmente, os resultados experimentais obtidos nos capítulos 4 e 5 são discutidos através do modelo desenvolvido, o que permitiu concluir quais são os efeitos principais e secundarias da estrutura de poros sobre as propriedades físicas dos sistemas estudados.

#### 6.1 Simulação do sistema físico e cálculo da corrente crítica de transporte

O elemento fundamental que limita a corrente de pares de Cooper, em amostras policristalinas supercondutoras de alta  $T_C$  (sem campo magnético aplicado) é a presença de fronteiras entre grãos, conforme apontado no capítulo 2. De maneira geral foi elaborada uma simulação de transporte elétrico onde o sistema físico (ou seja, a amostra) é identificada com um grafo [73] ou

estrutura matemática formada por nós (ou vértices) e arcos ou conexões entre os nós. A partir daí pode-se então estabelecer a seguinte analogia; os nós ou vértices representam os grãos enquanto as arestas entre os vértices representam as fronteiras de grãos. As diferentes propriedades físicas associadas a cada grão, como temperatura crítica, corrente intragranular, etc., são então associadas ao vértice correspondente ao grão em questão.

Conforme apontado nesta abordagem as fronteiras de grãos são identificadas com arestas entre vértices. Logo todas as propriedades associadas às fronteiras de grãos são associadas às arestas do grafo construído. Neste modelo uma primeira suposição básica é que todos os grãos e fronteiras têm a mesma temperatura crítica. Por sua vez, cada fronteira de grãos tem uma corrente crítica intergranular específica, como foi apontado no capítulo 2, que depende das características da fronteira (por exemplo, concentração de carga, etc.). Essencial a este modelo é destacar que, na teoria de grafos, cada aresta apresenta uma capacidade ou fluxo máximo, conhecido como peso da aresta na teoria de grafos [73]. Dada a analogia, aresta = fronteira de grãos, então o peso ou fluxo da aresta pode ser associado com a corrente crítica intergranular, ou seja, a corrente crítica entre dois grãos quaisquer, unidos entre si pela fronteira de grãos.

Uma questão importante é como simular ou representar esta estrutura de grãos interconectados por fronteiras de grãos, ou dito de outra forma, como construir um grafo associado com a estrutura granular da amostra. Neste sentido, a abordagem proposta neste trabalho é pioneira e feita através da idéia de dividir o espaço em polígonos de Voronoi [74].

Uma vez identificada ou formada a rede de nós e arestas (ou grafo), o problema de calcular o fluxo máximo de corrente que pode atravessar este sistema, desde a fonte até o sumidouro (ou seja, entre os contatos de corrente), se resume a encontrar o menor peso do conjunto de arestas que desconecta o grafo ou rede construída [75]. O fluxo máximo que esta rede pode suportar será considerado como a máxima corrente que pode atravessar o sistema sem dissipar energia, ou conseqüentemente, a corrente crítica de

transporte do sistema físico em questão. Nos parágrafos seguintes serão discutidas as particularidades específicas do modelo proposto neste trabalho, destacando todos os elementos (novos ou não) incorporados para desenvolver a simulação.

### 6.1.1 Construção da estrutura granular

O primeiro passo consiste em simular a estrutura granular, ou seja, construir o sistema de grãos e suas propriedades físicas. É importante ressaltar que, quando se fala na construção da estrutura granular, está se focando no desenho de grãos e suas propriedades espaciais, como por exemplo, número de vizinhos, tamanhos, etc. Conforme muito bem destacado na referência [41], um modelo granular necessita de uma definição de posição e orientação de grãos no sistema. Este é conseqüentemente o primeiro ponto a ser abordado na construção desta simulação.

Frequentemente, simulações como as desenvolvidas aqui, sempre abordaram sistemas policristalinos em duas dimensões (2D) por ser a forma mais fácil ou menos custosa do ponto de vista computacional. A seguir será apresentado um breve resumo das primeiras tentativas realizadas para simular estruturas granulares de sistemas “*quase planares*” como cabos e fitas supercondutores. As primeiras abordagens foram feitas a partir da construção de redes de grãos idênticos (todos da mesma forma), sendo essas constituídas de polígonos regulares (quadrados, hexágonos, etc.) [76],[77]. Apesar da simplicidade destes modelos, os mesmos mostraram resultados interessantes a respeito da influencia das dimensões nas propriedades físicas das amostras simuladas. Posteriormente, outros pesquisadores construíram modelos estruturais mais elaborados, onde as posições e formas dos grãos foram tomadas a partir de medidas experimentais de EBSD (*Electron Back Scattering Diffraction*) [78]. Finalmente, alternativas mais avançadas abordaram esta questão através da geração de estruturas pelo método de “Monte Carlo” com grãos deformados e formas de grãos mais próximas dos sistemas obtidos experimentalmente [79]. Já no caso tridimensional (3D) não existem exemplos abundantes de simulações da estrutura granular, para sistemas cerâmicos supercondutores.

Neste sentido, é importante destacar o estudo realizado por A. Loose [80] o qual utilizou redes cúbicas com os grãos em formas de cubos, porém todos tendo o mesmo tamanho.

A simulação de estrutura granular, realizada neste trabalho, seguiu a seguinte metodologia. Para uma rede com  $N$  grãos, começa com a escolha de  $N$  pontos distribuídos aleatoriamente numa caixa de dimensões  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  (3D). Posteriormente introduz-se o conceito de grão, a partir da geração do diagrama de *Voronoi* associado ao conjunto de pontos [74]. Conforme destacado no início deste capítulo, cada ponto gerado do espaço tem uma célula associada a ele e que representa a região do espaço mais próxima a ele, do que a qualquer outro ponto dos  $(N-1)$  restantes [74]. Desta forma o espaço todo fica dividido em polígonos ou regiões de *Voronoi*. Essa abordagem é nova e pelo nosso conhecimento nunca foi tentada antes em sistemas supercondutores cerâmicos. Deve-se destacar que, a partir deste ponto, o conceito de vizinho ou mais especificamente fronteira entre grãos, fica automaticamente determinado. Logo, esta abordagem define uma questão importante para a ideia de percolação, que diz a respeito de como os grãos são interconectados (essencial para a percolação), mais especificamente, quais grãos estão interconectados. Toda esta informação é extraída do diagrama de *Voronoi* associado à rede de pontos que representam os grãos.

Uma ideia de quão próximo o modelo proposto nesta tese está do real, pode ser obtida a partir de uma simples inspeção visual da Figura 6.1. A Figura 6.1a mostra um mapa EBSD obtido sobre uma fita supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  [41]. As cores representam diferentes orientações dos grãos conforme discutido no texto de *Rutter* e colaboradores [41]. A Figura 6.1b mostra uma simulação, feita pelo método descrito nos parágrafos iniciais deste item para um sistema 2D. O objetivo da figura é mostrar como a simulação é capaz de gerar uma estrutura, que pelo menos visualmente se assemelha bastante a estrutura real obtida numa fita supercondutora. Note que, do ponto de vista do número de vizinhos em contato, que é o parâmetro crucial num processo de percolação, ambas as estruturas (a real e a simulada) apresentam bastantes semelhanças.

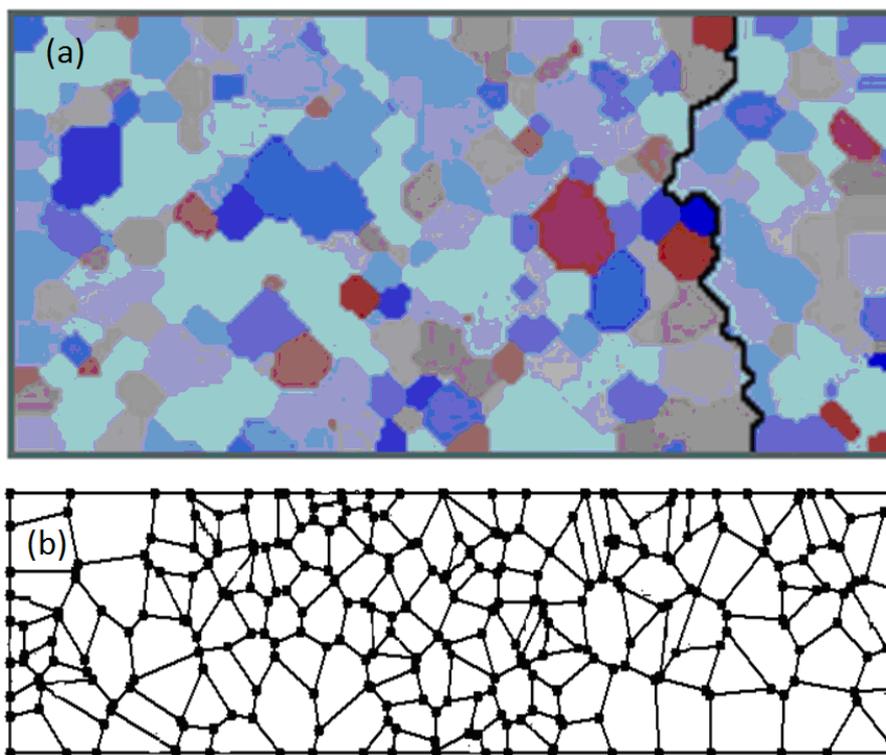


Figura 6.1 - (a) estrutura real medida pela técnica EBSD numa fita supercondutora de YBCO123 com diferentes orientações entre grãos, (b) estrutura simulada através da técnica de Voronoi.

Como segundo ponto, está a questão de definir uma orientação a cada grão (ou célula de *Voronoi*) gerado. Para resolver esta questão foi seguida a abordagem inicialmente proposta por *Rutter* e colaboradores, a qual, representa o trabalho mais completo sobre a problemática de como escolher a orientação dos grãos numa simulação da estrutura granular [81]. Seguindo [81], a cada grão  $i$  é associado aleatoriamente três ângulos de Euler [ $\Phi$   $\phi$   $\Psi$ ] (no referencial *ZYZ*) Isto pode ser interpretado como se um objeto qualquer tem sua orientação espacial descrita através de três rotações sucessivas; a primeira um ângulo  $\Phi$  em torno do eixo *Z*; a segunda corresponde a outra rotação em torno do eixo *X*; enquanto que finalmente uma terceira rotação é efetuada em torno do eixo *Z* novamente. No final nos temos então um sistema simulado onde existem *N* grãos (polígonos de *Voronoi*), cada um compartilhando diferentes fronteiras de grãos com outros grãos e também cada um com uma orientação espacial específica.

### 6.1.2 Desorientação entre grãos

Como foi discutido no capítulo 2, o parâmetro mais importante que determina a corrente crítica que atravessa de um grão qualquer até outro é o ângulo de desorientação entre os grãos. Assim, será descrito aqui como é calculada a desorientação entre qualquer par de grãos. É importante enfatizar que, uma vez definido os ângulos de Euler (ou orientação) de todos os grãos, então o ângulo de desorientação entre eles é calculado a partir da orientação de cada grão.

Considerando dois cristalitos **A** e **B** dentro do mesmo material, a desorientação entre os dois cristalitos pode ser descrita por um eixo de rotação (**r**) comum a ambos os cristalitos e um ângulo de desorientação ( $\omega$ ). Através de uma rotação de um ângulo  $\omega$  em torno do eixo **r** o cristalito **A** pode ser transformado no outro **B**. Então, defini-se a matriz  $\Gamma_{AB}$ , aquela que descreve a operação de rotação anterior. Por simplicidade, considerou-se simetria cúbica, dessa forma, existe um número específico de formas para descrever a desorientação ( $\Gamma_{AB}$ ) entre os dois cristalitos, se for levado em consideração as operações pontuais de simetria do sistema cúbico [82]. O ângulo de desorientação ( $\Theta_C$ ) entre os dois cristalitos corresponde a:

$$\Theta_C = \arccos\left(\frac{\text{Max}(Tr(\Gamma_{AB} S_J) - 1)}{2}\right) \quad (6.1)$$

Na equação 6.1,  $S_J$  é uma das matrizes que representam as 24 operações que formam o grupo pontual de simetria para um sistema cúbico. Resumindo; dado dois grãos, cada um com os seus três ângulos de rotação, calcula-se a matriz de rotação entre eles,  $\Gamma_{AB}$ , depois multiplica-se pelas 24 matrizes  $S_J$  e finalmente obtêm-se o ângulo de desorientação de acordo com a equação 6.1. Este mesmo procedimento foi seguido por Reuters e colaboradores [81].

### 6.1.3 Distribuição de Mackenzie.

Na situação anterior, cada grão teve associado uma simetria cúbica e orientado com base na escolha aleatória de três ângulos de Euler nos intervalos,  $\Phi \in [0-2\pi]$ ,  $\varphi \in [0-\pi]$ , e finalmente  $\Psi \in [0-2\pi]$ . Se para esta situação é calculado a desorientação conforme o item 6.1.1, então a distribuição de ângulos de desorientação que surge é conhecida como distribuição de Mackenzie e a mesma caracteriza sistemas policristalinos desordenados [83]. Esta distribuição de ângulos de desorientação entre grãos se caracteriza porque o maior ângulo de desorientação que pode existir entre dois cristalitos é  $\approx 62,8^\circ$ . A fim de se mostrar esta distribuição, um estudo foi realizado onde grãos foram simulados (incluindo orientação) conforme descrito em 6.1.1. Posteriormente, para cada par de grãos vizinhos foi calculado o ângulo de desorientação entre eles, seguindo a metodologia explicada em 6.1.2. A Figura 6.2 mostra uma distribuição obtida nesse trabalho, a qual coincide com a clássica distribuição de Mackenzie [83].

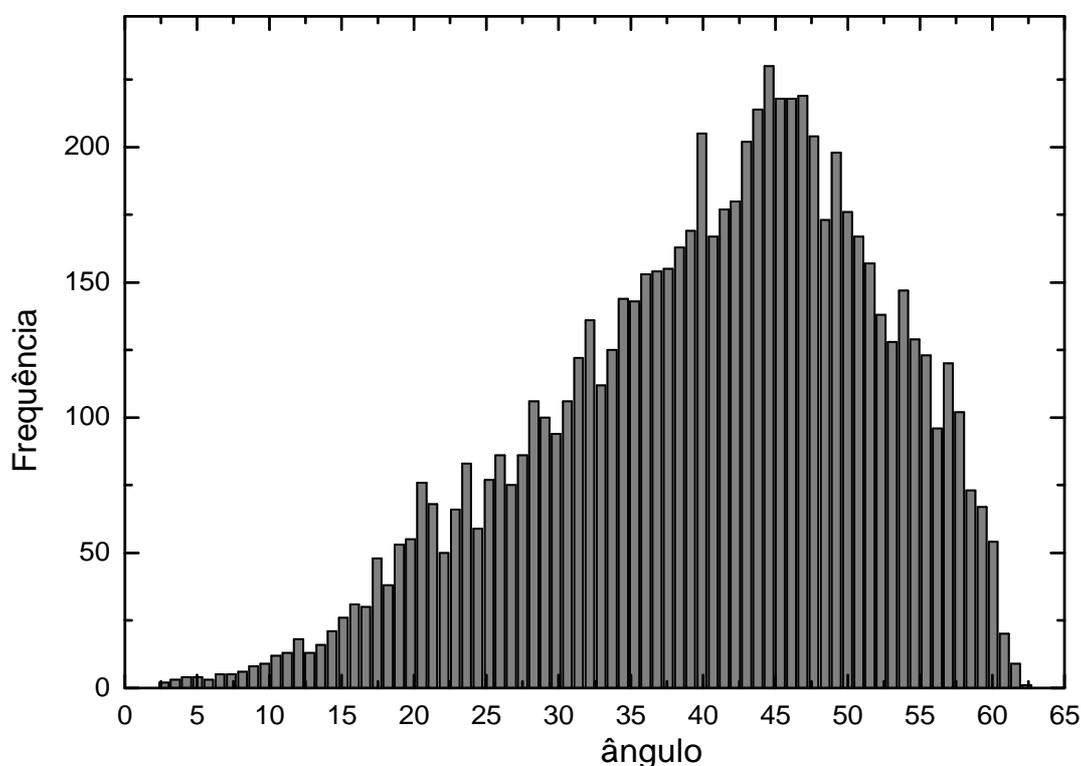


Figura 6.2 - Distribuição de Mackenzie obtida conforme simulado no texto.

#### 6.1.4 Construção das fronteiras entre grãos

Uma vez identificado os grãos, as suas orientações e finalmente os vizinhos de cada grão, pode-se então criar a estrutura de fronteiras de grãos (ou seja, arestas no grafo em questão). Para este fim, se dois grãos são vizinhos, segundo o critério de *Voronoi*, então eles compartilham uma fronteira de grãos, sendo que: (a) a fronteira entre grãos passa a ser identificada como uma aresta na teoria de grafos; (b) o valor do fluxo ( $I_C$  da fronteira) que essa fronteira pode suportar é calculado a partir da determinação do ângulo da fronteira, calculado conforme apontado no item 6.1.2. Uma vez determinado o ângulo de desorientação associado a essa fronteira, então o fluxo ( $I_C$  da fronteira de grãos) é calculado conforme a equação 2.4.

Neste ponto, uma abordagem foi seguida para transformar a rede de pontos e arestas num grafo direito [73]. Para este fim, o sentido do fluxo da aresta foi calculado de modo a sempre seguir a direção de esquerda para direita, o que tecnicamente representa que a corrente de transporte entra na amostra pela esquerda e sai pelo outro extremo, à direita. Ou seja, dado dois grãos vizinhos o sentido do fluxo sobre a aresta (fluxo de corrente) coincide com a direção dada por um aumento da coordenada  $x$  dos dois pontos que foram usados para gerar as respectivas celas de *Voronoi* (ou grãos) vizinhas. Um grafo construído desta maneira é identificado na literatura como um grafo direito [73].

Por último, está a questão de como calcular a corrente crítica (fluxo da aresta) associada a uma determinada fronteira de grãos, usando-se como ponto de partida o ângulo de desorientação  $\Theta_C$ . O peso das arestas ( $I_C$  da fronteira) no grafo construído é determinado seguindo uma relação experimental observada para a corrente crítica que atravessa dois monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  cuja desorientação é conhecida, especificamente a expressão:

$$I_C = I_{C0} e^{-\frac{\Theta - \Theta_C}{\sigma}} \quad (6.2)$$

Na equação 6.2,  $I_C$  é a corrente crítica da fronteira,  $I_{C0}$  é a corrente crítica no interior dos grãos,  $\Theta$  é o ângulo de desorientação, e  $\Theta_C$  e  $\sigma$  dependem de parâmetros físicos do sistema em estudo. Como cada fronteira entre grãos tem associado um ângulo de desorientação, que foi calculado partir dos ângulos de cada grão, então cada fronteira tem uma corrente crítica (ou fluxo) associada com ela. Destaca-se que  $I_{C0} = 1$  foi escolhido para todos os grãos.

Foi introduzido também um novo elemento neste modelo, que foi a aresta intragranular em cada grão, ou seja, todo grão tem uma corrente crítica intragranular que pode eventualmente ser um limitador da corrente crítica. Foi acrescentado ainda, que nas circunstâncias desta pesquisa esta corrente foi a mesma para todos os grãos, isto é,  $I_{C\text{ INTRA}} = 1$  para todos os grãos. Ainda mais importante, é o fato de que dada as condições experimentais deste trabalho a corrente intergranular é bem menor do que a componente intragranular da corrente crítica, assim essa componente ( $I_{C\text{ INTRA}}$ ) não interfere nos resultados obtidos em na simulação. Não obstante, o fluxo intragranular pode vir a ser um fator importante e decisivo em outras condições experimentais e por isso foi introduzida como um componente deste modelo.

## 6.2 Cálculo da corrente crítica de transporte.

Uma vez construída a rede, onde os nós representam os grãos e onde as arestas e seus pesos representam as fronteiras entre grãos e as suas correntes críticas associadas respectivamente, então, a questão se resume em encontrar para uma determinada rede, o fluxo máximo que a mesma pode suportar, ou equivalentemente, o valor da corrente crítica de transporte. Os contatos de corrente nesta simulação foram representados por uma fonte e um sumidouro, respectivamente, entre os quais o fluxo máximo é calculado.

Nesta situação, pode-se definir um tamanho médio de grãos (tamanho médio da cela de Voronoi) como  $r_G = (Lx Ly Lz)/(\text{número de grãos})^{1/3}$ . Então, o número de contatos de entrada (saída) entre a rede simulada e a fonte (sumidouro) de corrente foi escolhido como  $\approx (LyLz)/r_G^2$ , ou seja, a área lateral dividido pelo tamanho médio de grãos. Finalmente o valor da corrente crítica de

transporte calculada ( $I_{CT}$ ) foi dividida pelo número de contatos de entrada sendo possível demonstrar que essa relação representa  $J_{CT}/J_{CT0}$ , ou seja, a fração da corrente crítica que passaria pela amostra se a mesma fosse um monocristal.

### 6.3 Exemplo da simulação de uma amostra com poucos grãos.

Com o intuito de exemplificar a simulação construída neste trabalho, é exemplificado passo a passo a simulação de uma rede granular (em 2D para visualizar melhor) com um número bem pequeno de grãos.

1. Selecionam-se aleatoriamente cinco pontos numa caixa  $L_x$  por  $L_y$ . Posteriormente é construído o diagrama de *Voronoi* encima dos pontos gerados (Figura 6.3). A cada grão é associado uma orientação espacial através da escolha aleatória de ângulos de Euler.

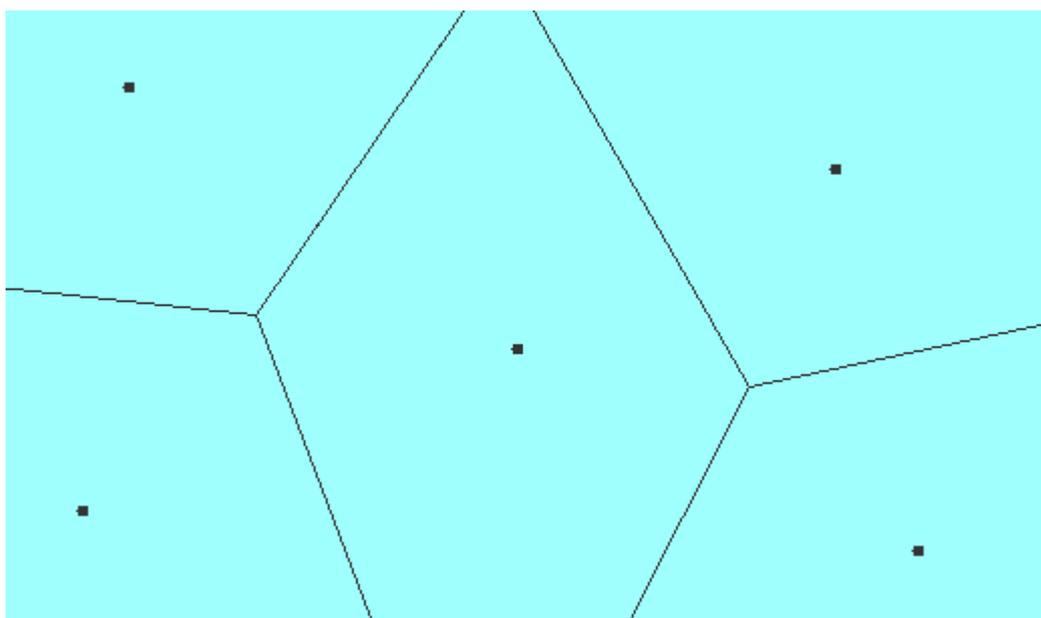


Figura 6.3 - Criação dos vértices de Voronoi.

2. Criam-se as arestas que representam a corrente intragranular. Todas essas tem o mesmo peso = 1, ou seja,  $I_{C\ INTRA} = 1$  (Figura 6.4).

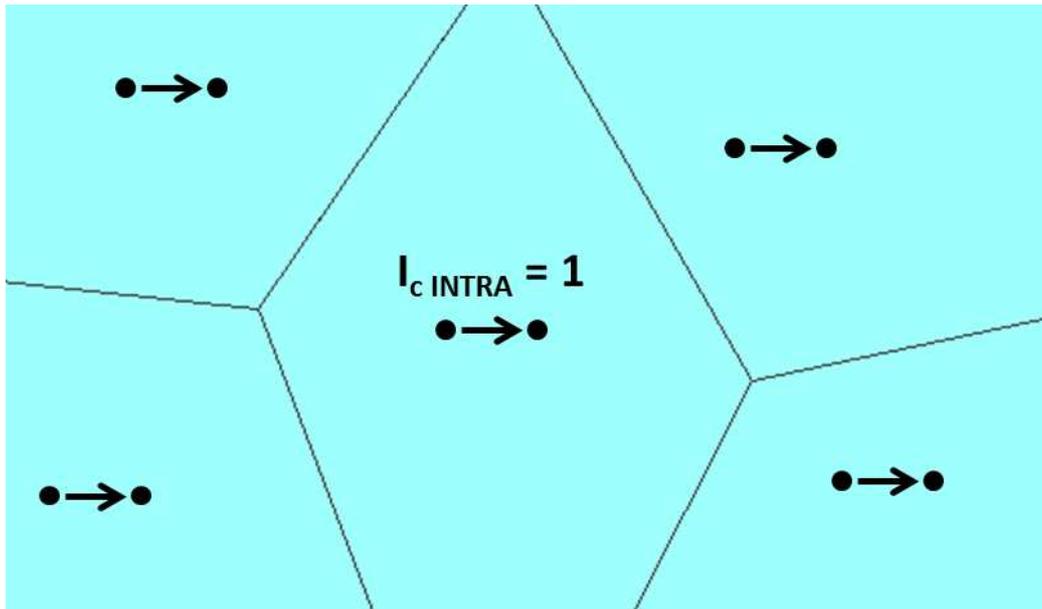


Figura 6.4 - Criação das arestas que representam a corrente intragranular.

3. Constroem-se as arestas intergranulares (Figura 6.5). Cada aresta identificada na figura por setas em marrom que representam o fluxo de corrente na direção da esquerda à direita.

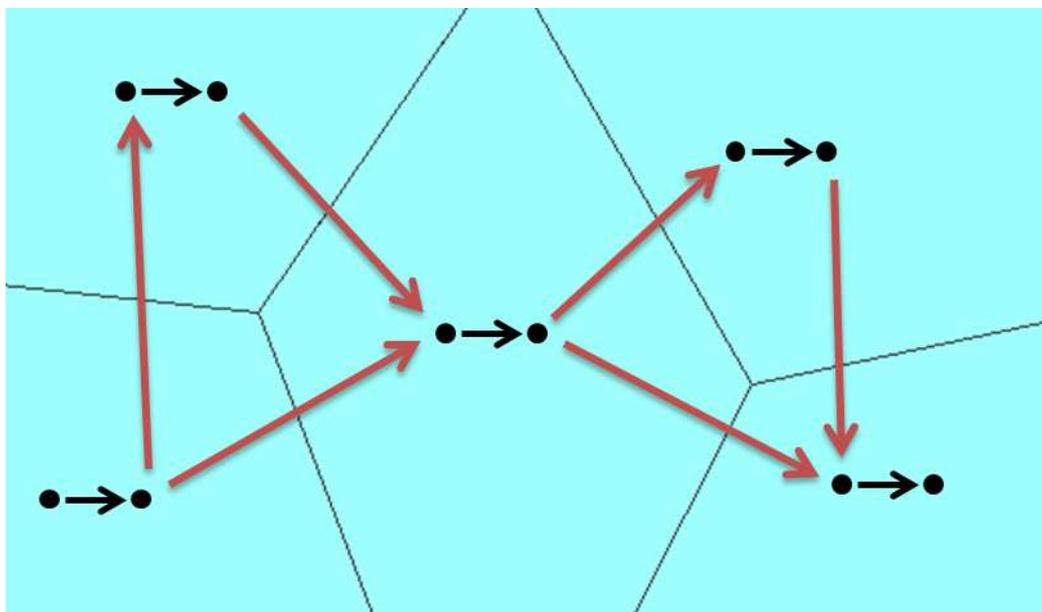


Figura 6.5 - Construção das arestas intergranulares.

4. O próximo passo é calcular o ângulo de desorientação entre os grãos vizinhos a partir da equação (6.1). Com este valor e através da equação (6.2) pode-se então calcular a corrente crítica intergranular entre os grãos, ou equivalentemente, o peso da aresta que identifica a fronteira entre grãos. Na

Figura 6.6, a rede tem sido formada, adicionado a fonte, o sumidouro e os contatos de entrada e saída (todos na cor verde). Note os pesos que representam os valores de corrente intergranular. Os pesos dos contatos de entrada e saída são infinitos em princípio, ou seja, muito maiores do que os outros pesos na rede.

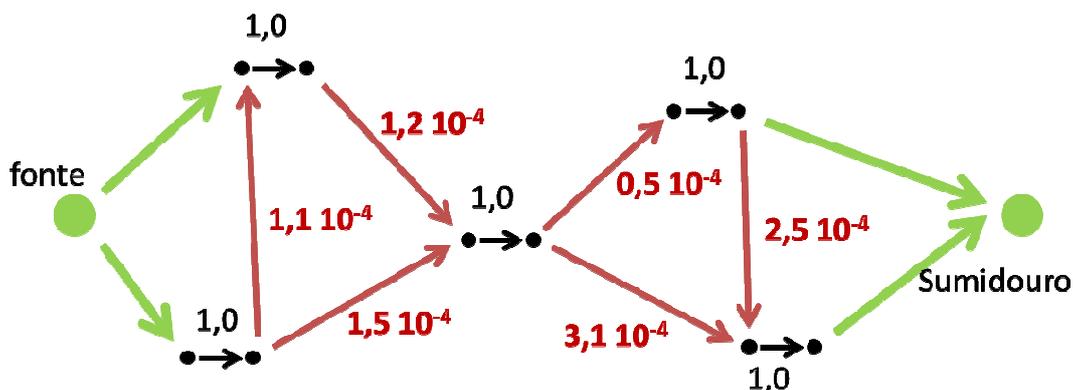


Figura 6.6 - Criação do ângulo de desorientação entre os grãos.

5. Calcular o máximo fluxo da rede o que equivale a corrente crítica de transporte. Neste caso em particular  $J_{CT}/J_{CT0} = 1,35 \cdot 10^{-4}$ .

#### 6.4 Resultados: Caso 2D.

Como primeiro ponto, foram estudados os resultados reportados na literatura para simulações realizadas sobre filmes ou fitas supercondutoras (2D), por exemplo, referencia [10]. Estes trabalhos mostram como a corrente crítica de transporte depende das dimensões da amostra simulada, assim como também do número de grãos na amostra. Para este estudo a caixa simulada foi escolhida com parâmetros que permitam caracterizar o sistema como 2D, especificamente, tomando o comprimento  $L_z$  bem pequeno, visando reproduzir um sistema planar. O tamanho médio de grão é escolhido como  $r_G \approx (L_x L_y L_z / \text{número de grãos})^{(1/3)}$ , então para um número suficientemente grande de grãos (100.000 por exemplo), o sistema pode ser considerado 2D se  $r_G > L_z$ . Satisfazendo esta condição em todo momento, ou seja, para os diferentes números de grãos estudados, pode-se extrapolar todas as análises

ao caso 2D e tentar estudar a relação  $J_{CT}/J_{CT0}$  depende das dimensões da caixa, etc.

Um aumento do número de grãos deve ser traduzido num tamanho médio de grão menor, juntamente com um aumento do número médio de contatos entre grãos. Do ponto de vista da percolação isto significa mais caminhos para a corrente fluir, e conseqüentemente, um maior valor de  $J_{CT}$ . Logo, como um primeiro ponto é importante estimar como o número médio de contatos intergranulares aumenta conforme aumenta o número de grãos. Para resolver esta questão varias simulações foram realizadas mantendo fixas as dimensões do sistema ( $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ ) e aumentando o número de grãos. Em todos os casos a distribuição de ângulos entre grãos foi escolhida de modo a reproduzir a distribuição de Mackenzie.

A Figura 6.7 mostra uma simulação feita para um sistema com dimensões típicas de  $L_x = 20$ ,  $L_y = 3$  e  $L_z = 0,01$ . Esse sistema comportasse como um sistema 2D, mesmo para um número máximo de grãos igual ao valor máximo (100.000 neste caso). Como era de se esperar, o número médio de contatos entre grãos aumenta com o aumento do número de grãos, sendo esta relação do tipo linear, conforme mostrado na Figura 6.7. Esta dependência linear parece ser um artifício do modelo, sendo que não se pode confrontar esta dependência com resultados experimentais, dado que não existem reportes na literatura sobre este assunto. A Figura 6.7 também mostra que existem dois regimes para o comportamento do número médio de contatos intergranulares por grão. O primeiro é caracterizado por um rápido aumento do parâmetro contatos por grão, enquanto que o segundo, o qual surge para número de grãos maiores do que aproximadamente 5000 grãos é caracterizado por uma leve inclinação do numero médio de contatos por grão, conforme aumenta o total de grãos na amostra.

Novamente, não se pode verificar se esse resultado está em acordo com resultados experimentais. Acredita-se que, estes resultados são em essência uma consequência do modelo escolhido. Não obstante, um fato a ser destacado é que o primeiro regime é verificado quando o numero de grãos é

bem pequeno, o qual não representa uma situação real, onde a densidade de grãos é muito alta.

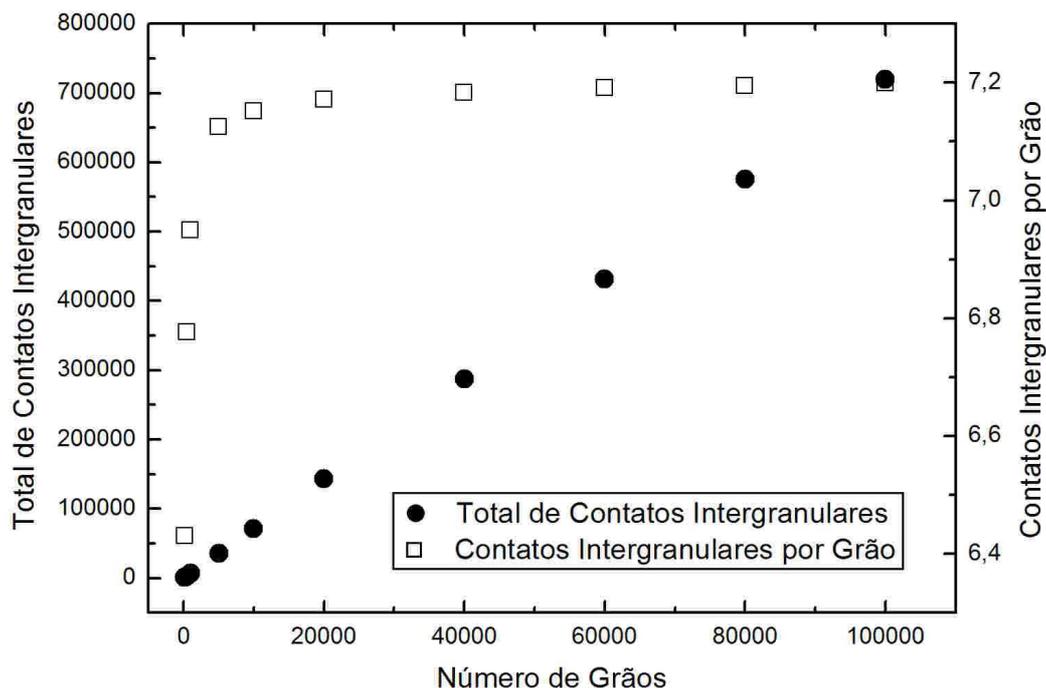


Figura 6.7 - Número médio de contatos intergranulares e de contatos intergranulares por grão para o sistema 2D descrito no parágrafo anterior (Mackenzie).

Para esse sistema simulado, foi calculado como  $J_{CT}/J_{C0}$  depende do tamanho médio de grãos, mais especificamente do número de grãos dentro da caixa. Para este estudo se faz necessária a escolha dos parâmetros físicos  $\Theta_C$  e  $\sigma$  que aparecem na equação 6.2. Foram associados a estes parâmetros, valores como  $\Theta_C = 2$  e  $\sigma = 2,8$ , dado que alguns estudos reportam valores desta ordem para os mesmos [41]. Testes mostraram que as conclusões qualitativas não dependem se estes parâmetros são mantidos entorno destes valores. Finalmente, esses resultados são mostrados na Figura 6.8. Pode-se observar a existência de um regime, valido para um número pequeno de grãos, onde a densidade de corrente critica normalizada  $J_{CT}/J_{C0}$  (ou seja, relativa ao máximo valor que poderia passar pela amostra) aumenta significativamente. Já para valores maiores de numero de grãos e até onde foi possível realizar este estudo, existe uma dependência menos clara onde parece que  $J_{CT}/J_{C0}$  aumenta levemente.

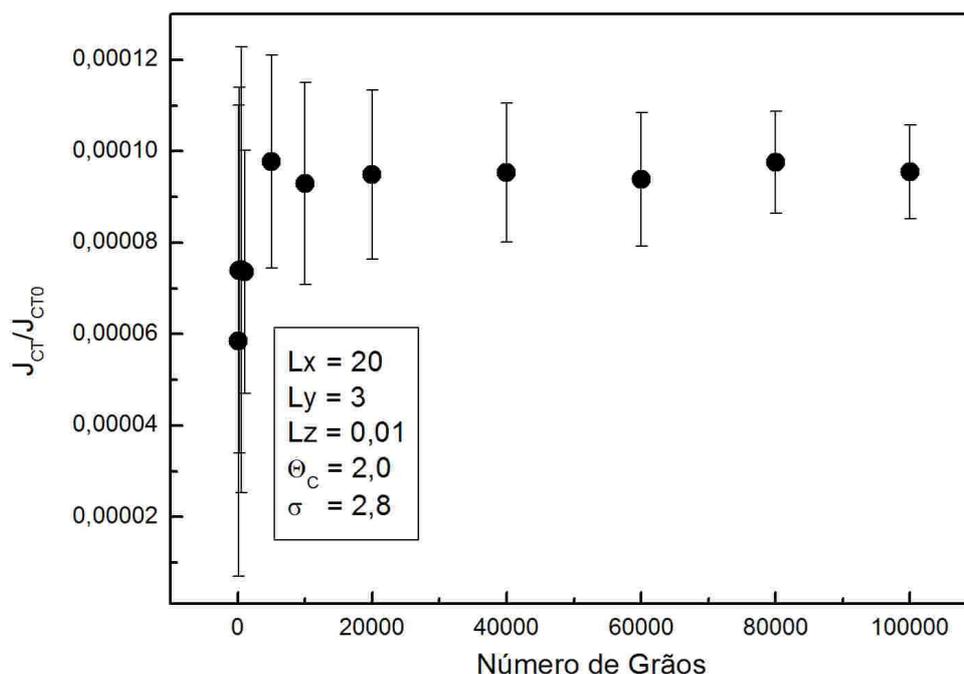


Figura 6.8 -  $J_{CT}/J_{C0}$  em função do número de grãos para o sistema 2D simulado e discutido neste item.

Neste caso, não existe na literatura estudo experimental que represente a situação simulada neste item, pelo menos, até onde o autor desta tese conhece. Não obstante, existe um trabalho reportado na literatura sobre simulações similares, porém usando uma distribuição de ângulo entre grãos diferente. Neste trabalho, tentasse reproduzir uma situação comum em fitas supercondutoras, onde existe um alto alinhamento entre os seus componentes [81], onde se observa que  $J_{CT}/J_{C0}$  aumenta ligeiramente com o número de grãos, para uma configuração experimental similar à utilizada nesta simulação ( $L_x > L_y$ ). Não se sabe se um aumento do número de grãos em no sistema desenvolvido nesta tese pode vir a captar uma tendência similar à verificada nas simulações realizadas em [81].

### 6.5 Resultados: Caso 3D.

No intuito de reproduzir resultados de amostras cerâmicas bulk, como as utilizadas neste trabalho, foram realizadas simulações 3D com as seguintes configurações:  $L_x = 10$ ,  $L_y = 3$  e  $L_z = 1$ . Os parâmetros para o cálculo da corrente intergranular, entre cada par de grãos, foram os mesmos que os

usados no caso 2D, ou seja,  $\Theta_C = 2$  e  $\sigma = 2.8$ . Novamente a distribuição de ângulos de desorientação entre grãos foi escolhida de acordo a reproduzir a distribuição de Mackenzie.

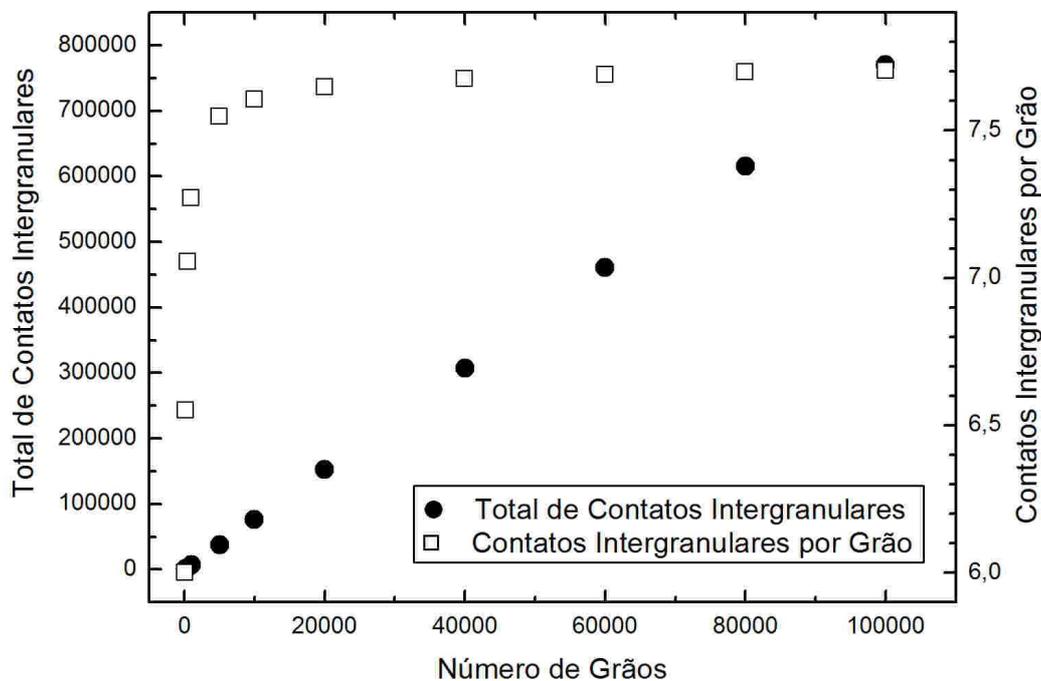


Figura 6.9 - Número médio de contatos intergranulares e de contatos intergranulares por grão para o sistema simulado (caso 3D e distribuição de Mackenzie para os ângulos entre grãos).

Novamente foram reproduzidos os resultados obtidos para sistemas 2D, onde o número médio de contatos entre grãos aumenta linearmente, enquanto que o número médio de contatos por grãos aumenta rapidamente e depois atingir um outro regime, com uma leve inclinação. Observa-se que o número de contatos intergranulares, assim como também o número de contatos por grãos são ambos maiores neste caso do que no caso 2D como deveria se esperar. Para o caso 3D, a dependência de  $J_{CT}/J_{CT0}$  com o número de grãos aparece mostrada na Figura 6.10.

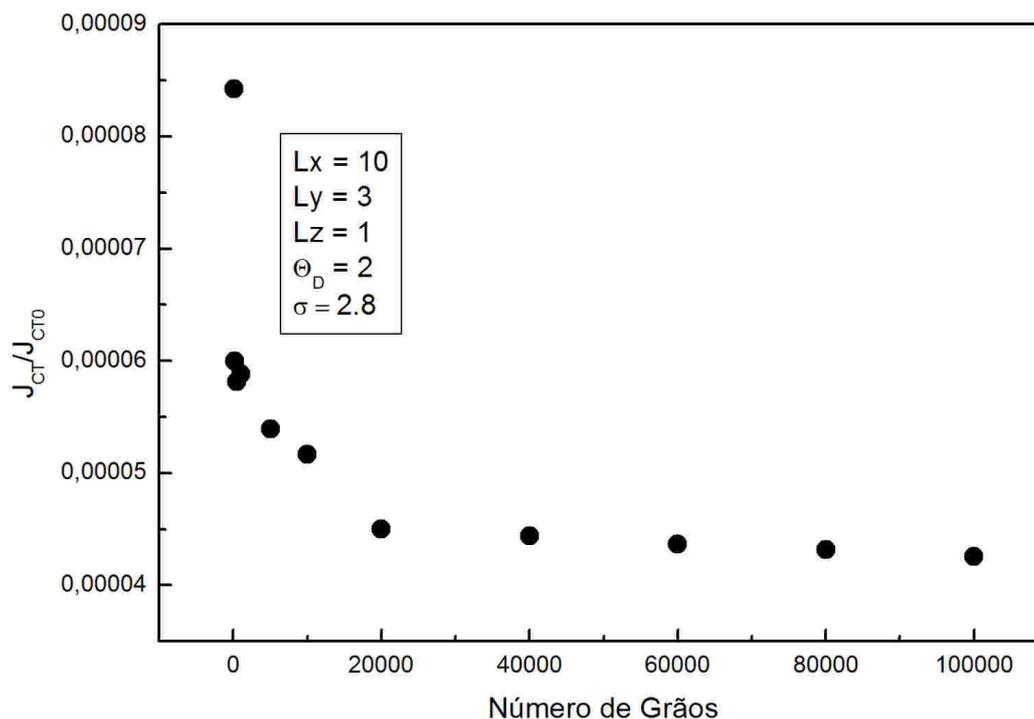


Figura 6.10 -  $J_{CT}/J_{C0}$  em função do número de grãos para o sistema 3D simulado e discutido neste item.

Neste caso, surpreendentemente  $J_{CT}/J_{C0}$  decresce abruptamente para depois diminuir a uma taxa bem menor. Este resultado contrasta com o obtido para o caso 2D. Isto pode ocorrer devido a que quando o número de grãos aumenta, o tamanho dos mesmos diminui, fazendo com que o número de contatos de entrada aumente proporcionando, e por sua vez, gerando uma maior corrente de entrada na amostra. Apesar disso o aumento do número de contatos intergranulares não é suficiente para acomodar toda a corrente que está entrando na amostra. Desta forma, a relação  $J_{CT}/J_{C0}$  diminui como consequência do anterior.

## 6.6 Simulação dos resultados para as amostras do sistema $(YBa_2Cu_3O_{7-y})_{1-x}(Sb_2O_3)_x$

Neste item, os dados experimentais obtidos sobre a dependência da densidade de corrente crítica de transporte ( $J_{CT}$ ), com a dopagem de óxido de antimônio em amostras de  $(YBa_2Cu_3O_{7-y})_{1-x}(Sb_2O_3)_x$ , são correlacionados com o modelo teórico desenvolvido para o transporte elétrico.

Como primeiro ponto, deve ser notado que todas as amostras dopadas com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  apresentam um aumento da porosidade com relação à amostra sem dopar, conforme visto no capítulo 4. Não obstante, não existe uma tendência clara que mostre como a porosidade muda com a dopagem, como pode ser observado na Tabela 6.1, na qual são mostrados os dados sobre porosidade, obtidos através de dois métodos diferentes. Não foi observada relação entre a área superficial com o nível de dopagem. Tudo isto sugere que, se por um lado a dopagem de fato aumenta a porosidade, por outro, a variação de  $J_{CT}$  com  $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$  não é significativamente determinada por modificações na estrutura de poros devido à dopagem.

Tabela 6.1 - Parâmetros da estrutura de poros e sua dependência com a concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

$[\text{Sb}_2\text{O}_3]$	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Pore Vol. ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Pore Vol. BJH ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$J_{CT}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$J_{CT} [\text{Sb}_2\text{O}_3] / J_{CT} [0]$
0,0 %	1,5	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	43,2	1,00
0,3 %	3,3	$11,9 \cdot 10^{-3}$	$23,2 \cdot 10^{-3}$	32,8	0,76
0,4 %	1,8	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	15,6	0,36
0,5 %	1,8	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$	2,6	0,06
0,7%	1,7	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$14,2 \cdot 10^{-3}$	0	0,00
1,0 %	2,2	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$10,1 \cdot 10^{-3}$	0	0,00

O decréscimo abrupto de  $J_{CT}$  com  $[\text{Sb}_2\text{O}_3]$  pode ser interpretado como uma consequência da deterioração das fronteiras de grão com o aumento da dopagem. Nota-se que, apesar das medidas de raios-X mostrarem o surgimento de uma segunda fase, a intensidade da mesma é bem pequena e só surge acima de concentrações em torno de 0,5 %, em peso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

A questão é, como incluir nesta simulação a deterioração da natureza supercondutora das fronteiras de grão, ou equivalentemente, a diminuição da densidade de corrente crítica de transporte com a concentração e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Após algumas considerações, chegou-se à conclusão que, isto pode ser conseguido a partir de uma modificação dos parâmetros  $\Theta_C$  e  $\sigma$ , os quais determinam o valor da corrente crítica intergranular, que atravessa as fronteiras de grão. Uma diminuição do parâmetro  $\sigma$  parece ser mais apropriada para tentar captar a

diminuição da capacidade de transporte elétrico supercondutor, através das fronteiras de grão, a medida que o sistema é dopado. Não foi encontrado na literatura estudo teórico sobre esta problemática e a escolha do parâmetro  $\sigma$  foi uma decisão arbitrária.

As simulações numéricas foram realizadas, para dois números fixos de grãos, 5.000 e 10.000, sendo fixados os parâmetros  $L_x = 20$ ;  $L_y = 3$ ;  $L_z = 1$  e  $\Theta_C = 2.0$ , com a variação do parâmetro  $\sigma$ . Para cada valor de  $\sigma$  foram realizadas 10 simulações a fim de se obter os valores médios de  $J_{CT}/J_{CT0}$ . O resultado para o caso particular de 10.000 grãos é mostrado na Figura 6.11, onde se pode observar o comportamento de  $J_{CT}/J_{CT0}$  em função da variável  $\sigma$ . Observa-se que a curva para o caso de 5.000 grãos teve um comportamento similar ao de 10.000 grãos, sendo que esse não foi apresentado neste trabalho.

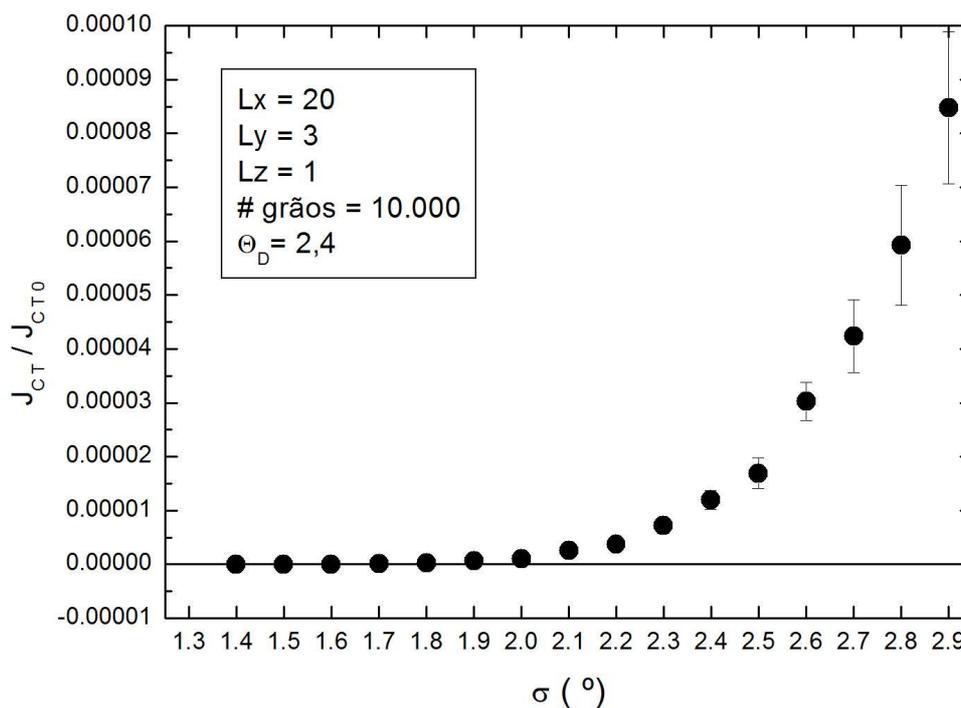


Figura 6.11 - Variação de  $J_{CT}/J_{CT0}$  com  $\sigma$  para diferentes simulações realizadas conforme os dados no parágrafo acima.

Os dados da Figura 6.11 foram então interpolados, usando um programa desenvolvido no pacote *Matemática*, a fim de obter valores específicos de  $\sigma$  para valores fixos de  $J_{CT}/J_{CT0}$ . Desta forma, os valores de  $J_{CT}$  para as diferentes

dopagens, mostrados na última coluna da Tabela 6.2, normalizados pelo valor de  $J_{CT}$  na amostra sem dopar, ou seja,  $J_{CT}[Sb_2O_3] / J_{CT}[0]$ , puderam ser ajustados com relação ao parâmetro  $\sigma$ .

Tabela 6.2 - Parâmetros da estrutura de poros e sua dependência com o tempo de síntese.

Tempo horas	SBET m <sup>2</sup> /g	VT cm <sup>3</sup> /g	Vmicro cm <sup>3</sup> /g	Jct A/cm <sup>2</sup>	J <sub>CT</sub> /J <sub>CT</sub> (24h)
6	1,3	6,4 10 <sup>-3</sup>	5,4 10 <sup>-4</sup>	62,9	0,44
12	2,2	9,7 10 <sup>-3</sup>	7,8 10 <sup>-4</sup>	88,4	0,62
24	3,6	1,0 10 <sup>-2</sup>	1,6 10 <sup>-3</sup>	143,2	1,00
48	2,7	8,4 10 <sup>-3</sup>	8,8 10 <sup>-4</sup>	102,6	0,72
72	2,6	9,5 10 <sup>-3</sup>	8,3 10 <sup>-4</sup>	79,6	0,56

Os resultados decorrentes do ajuste, junto aos valores experimentais de  $J_{CT}[Sb_2O_3] / J_{CT}[0]$  são mostrados na Figura 6.12. Os valores simulados de  $J_{CT}[Sb_2O_3] / J_{CT}[0]$  são idênticos aos valores experimentais e são representados pelas esferas pretas. Estes valores, para um sistema com dois números de grãos, aparecem mostrados como círculos abertos brancos (5000 grãos) ou círculos vermelhos (10000 grãos). Deve-se destacar que, a dependência  $J_{CT}([Sb_2O_3])$  pode ser transformada numa dependência equivalente  $\sigma([Sb_2O_3])$ , assim, pode-se concluir que a simulação realizada consegue capturar os dados experimentais através de uma variação do parâmetro sigma com a concentração de  $Sb_2O_3$ , e conseqüentemente com a diminuição de  $J_{CT}$ .

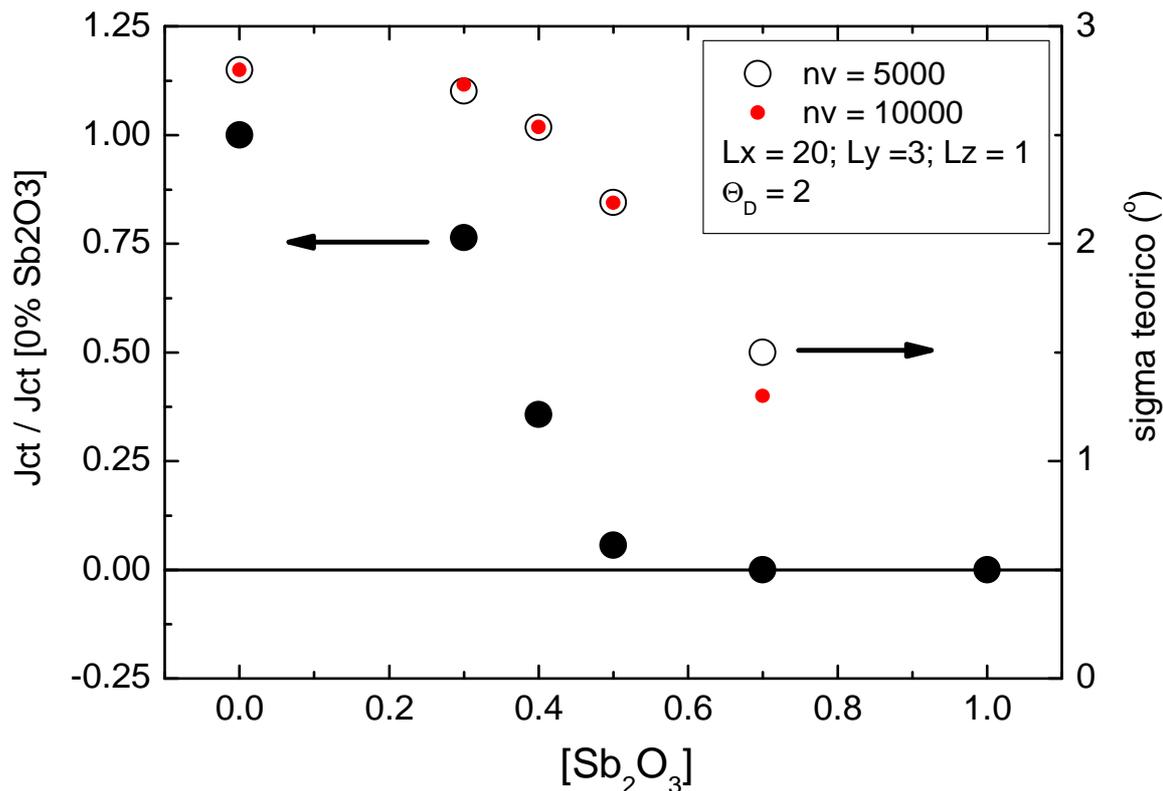


Figura 6.12 - Comportamento de  $J_{CT}/J_{CT[0\% Sb_2O_3]}$  em função da concentração de  $Sb_2O_3$  incorporado nas amostras.

Fica então a pergunta, por que a variação da concentração de  $Sb_2O_3$  modifica  $\sigma$ ? Todos os resultados obtidos no capítulo 4, sugerem que uma mudança na dopagem provoca um aumento da desordem das fronteiras de grãos. Isto faz com que a concentração de oxigênio nestas regiões seja deficitária, levando a uma diminuição na densidade de portadores. Logo, podemos associar o valor do parâmetro  $\sigma$  com a concentração de portadores nas fronteiras de grãos. Isto explicaria a dependência  $\sigma([Sb_2O_3])$ .

### 6.7 Simulação dos resultados das amostras do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ obtidas com diferentes tempos de sinterização

A partir dos resultados experimentais discutidos no capítulo 5, observa-se uma forte correlação entre a estrutura de poros (porosidade) e os valores de

densidade de corrente crítica de transporte. Esses resultados são diferentes dos encontrados no capítulo 4, para o sistema YBCO dopado com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Isso sugere que a porosidade deve ser incorporada nesta simulação, visando estabelecer até que ponto a introdução de poros afeta a percolação elétrica em amostras cerâmicas supercondutoras.

Na simulação de transporte elétrico, a introdução de poros é equivalente a eliminar grãos. Porém, eliminando os grãos, quebram-se também os contatos intergranulares existentes entre os grãos eliminados e seus vizinhos. A partir desta idéia, procurou-se uma forma de estimar o número de poros que deveria ser criado ou introduzido numa mostra simulada, para um nível de porosidade obtido experimentalmente. Para isso utilizou-se a seguinte abordagem.

Para uma amostra teórica, formada por grãos idênticos com o mesmo raio  $= r_g$ , contendo  $n_y$  grãos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  e  $n_p$  grãos que não existem, ou seja, regiões ocupadas por poros, a massa total da amostra e o volume total ocupado pelos poros podem ser calculados como:

$$M_T = n_y m_g = n_y \rho r_g^3, \quad (6.3)$$

$$V_p = n_p r_g^3, \quad (6.4)$$

onde  $M_T$  é a massa total da amostra de YBCO123,  $m_g$  a massa de cada grão de YBCO123,  $\rho$  a densidade teórica do YBCO123,  $r_g^3$  o volume de cada grão ou poro (assumindo que ambos possuem o mesmo tamanho),  $V_p$  o volume total de poros e  $n_p$  o número de poros.

Por outro lado, definiu-se a porosidade determinada experimentalmente ( $P$ ) como sendo o volume ocupado pelos poros dividido pela massa total da amostra.

$$P = \frac{V_p}{M_T} = \frac{n_p r_g^3}{n_y \rho r_g^3}, \quad (6.5)$$

$$P = \frac{n_p}{n_y \rho} \Rightarrow P \rho = \frac{n_p}{n_y}. \quad (6.6)$$

Definindo-se  $P\rho$  como uma constante  $K$ . Numa simulação, o número de vértices ( $n_\vartheta$ ) da rede que simula a estrutura granular é igual ao número de grãos de YBCO ( $n_y$ ), mais o número de grãos ocupado pelos poros ( $n_p$ ), ou seja, buracos.

$$P\rho \equiv K \quad (6.7)$$

$$n_\vartheta = n_y + n_p \quad (6.8)$$

Então,

$$K = \frac{n_p}{n_y} = \frac{n_p}{n_\vartheta - n_p} \Rightarrow \frac{n_\vartheta}{n_p} - 1 = \frac{1}{K} \quad (6.9)$$

$$n_p = \frac{n_\vartheta}{1 + \frac{1}{K}} \quad (6.10)$$

Para exemplificar este processo, usou-se uma amostra de YBCO123 com porosidade de  $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ . Levando em consideração que a densidade teórica do YBCO123 é  $6,3 \text{ g/cm}^3$ , tem-se então que:

$$K = P.\rho = 9 \cdot 10^{-3} (\text{cm}^3 / \text{g}) \cdot 6,3 (\text{g} / \text{cm}^3) = 56,7 \cdot 10^{-3}$$

Para uma amostra simulada com um total de  $n_\vartheta = 5.000$  grãos:

$$n_p = \frac{n_\vartheta}{1 + \frac{1}{K}} = \frac{5000}{1 + 0,0567}$$

$$n_p \cong 268$$

Ou seja, uma amostra cuja medida experimental de porosidade é  $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ , pode ser simulada tomando-se um retângulo de dimensões  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$ , formado por 5000 células de *Voronoi*, das quais 268 estão vazias.

Utilizou-se a equação 6.10 para calcular a quantidade de poros ( $n_p$ ) que deveriam ser criados nas amostras simuladas, visando reproduzir os dados experimentais de porosidade, obtidos nas amostras com diferentes tempos de síntese (que equivale a diferentes porosidades conforme mostrado na Tabela 6.2). As simulações foram realizadas utilizando 5000 células de *Voronoi*, dentro de uma caixa com dimensões  $L_x = 20$ ,  $L_y = 3$  e  $L_z = 1$ . Aleatoriamente  $n_p$  vértices e todos os contatos associados com eles foram eliminados no grafo associado com a estrutura granular.

Uma vez formada as amostras simuladas com porosidades específicas, foram calculados os valores de  $J_{CT}$ , para valores fixos  $\Theta_C = 2$  e  $\sigma = 2,8$ . Os valores de  $J_{CT}$  experimentais e os simulados (ambos normalizados pelo valor da amostra 24h) podem ser observados na

Figura 6.13. No modelo apresentado aqui, os valores de porosidade para as amostras sintetizadas, com diferentes tempos, não fornece uma dependência clara e significativa com a densidade de corrente crítica de transporte.

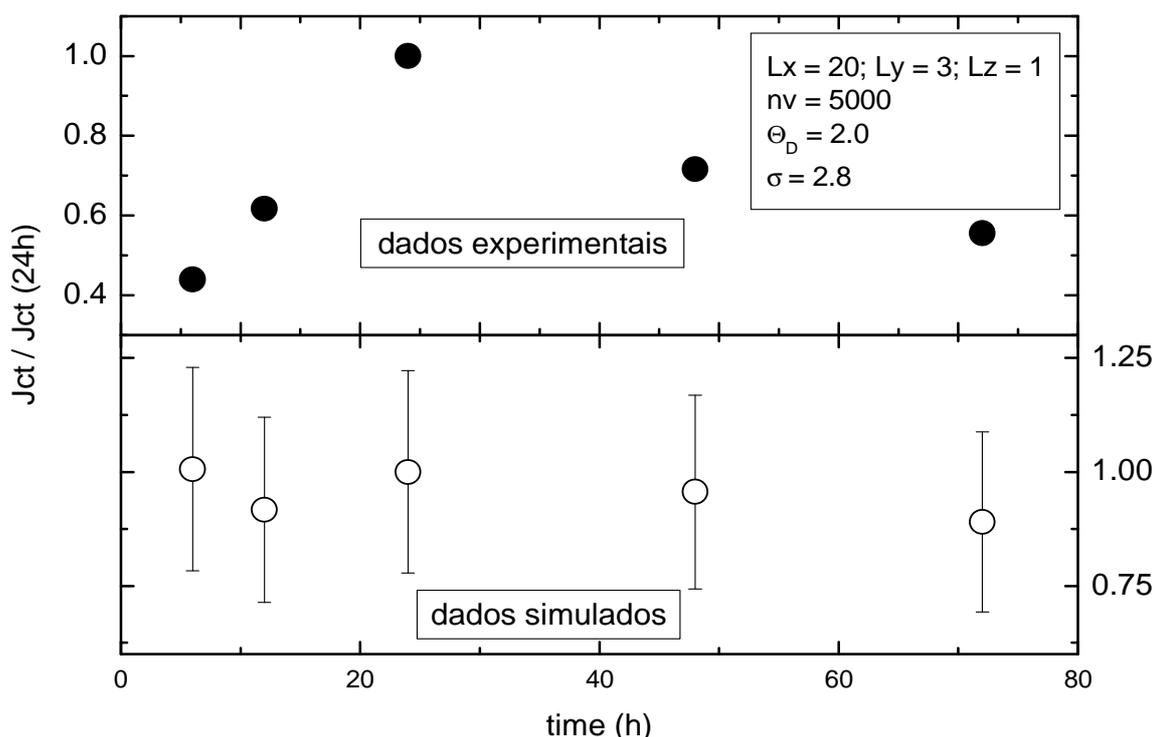


Figura 6.13 - Comparação entre os valores de corrente crítica real e simulada, eliminando grãos.

O resultado indica que a mera introdução de porosidade não muda significativamente  $J_{CT}$ , via mudanças na estrutura granular, que possam afetar a área efetiva para o transporte elétrico. A forma de introduzir a porosidade na simulação foi através da eliminação de grãos, e por sua vez contatos intergranulares, e como ficou claro, isto não se mostrou satisfatório para explicar a variação na densidade de corrente crítica de transporte. Logo, uma vez que a tentativa de introduzir porosidade na simulação não chegou ao resultado esperado (

Figura 6.13), buscou-se outra maneira de explicar fisicamente o comportamento de  $J_{CT}$  em função da porosidade. Desta maneira, buscou-se a explicação de como a variação da porosidade afeta a natureza das fronteiras de grão. No capítulo 5, esta explicação esteve associada ao papel fundamental que a porosidade tem na oxigenação destas regiões. Foi concluído que, em essência, a presença de poros muda a densidade de portadores nas fronteiras, o qual modifica as propriedades supercondutoras das mesmas. Portanto, buscou-se então outra forma de reproduzir os resultados experimentais, obtidos para as amostras com diferentes tempos de síntese. Em concordância com os resultados mostrados no item 6.6, a forma de introduzir as conclusões sugeridas no capítulo 5, foi variar apenas o parâmetro  $\sigma$ . Desta maneira, foi possível simular a densidade de corrente crítica de transporte das medidas experimentais, chegando ao comportamento esperado como discutido nos parágrafos a seguir.

Para realizar a simulação mostrada na Figura 6.14, variou-se sigma entre 1,4 e 3,0 mantendo constante  $\Theta_c = 2,0$ . Como discutido anteriormente, estes dois parâmetros são utilizados para calcular a densidade de corrente crítica intergranular entre dois grãos quaisquer. A simulação foi realizada com 10.000 grãos para uma caixa com dimensões  $L_x = 20$ ,  $L_y = 3$  e  $L_z = 1$ . Os quadrados vermelhos representam os dados experimentais de  $J_{CT}$ , normalizados pelo valor de  $J_{CT}$  obtido para a amostra de 24 horas, enquanto que os círculos azuis representam a densidade de corrente crítica de transporte simulada, também normalizada. É importante destacar que para cada valor simulado de  $J_{CT}/J_{CT}(24h)$  existe um  $\sigma$  correspondente, cujo valor pode ser encontrado na escala a direita do gráfico.

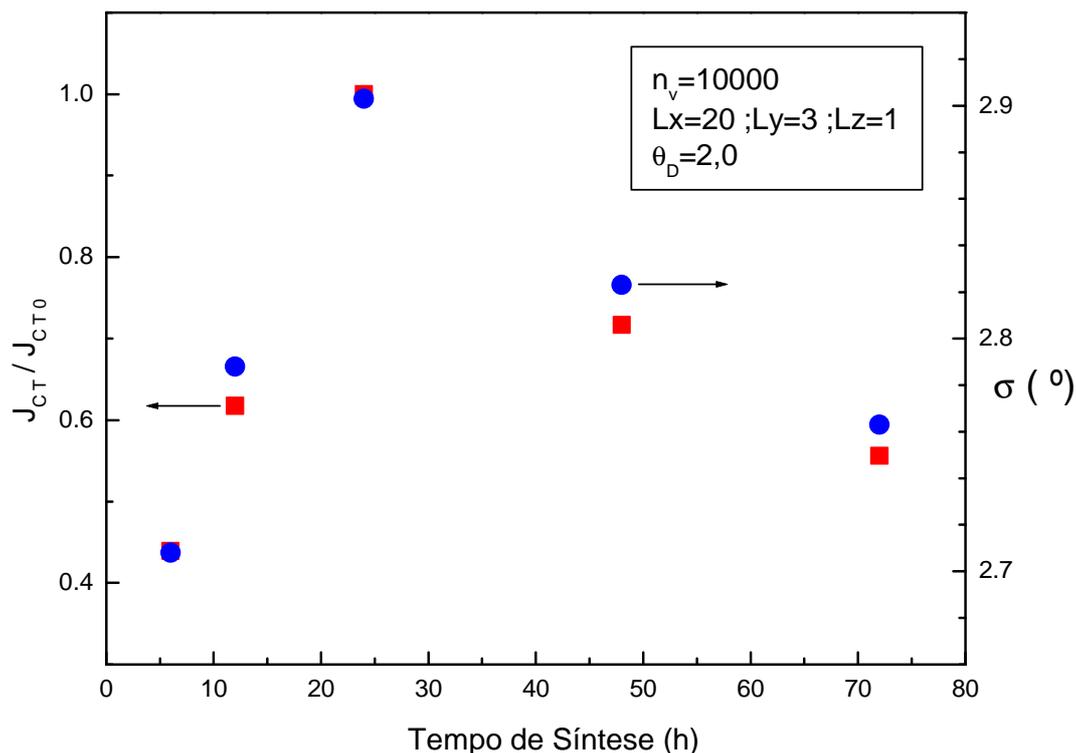


Figura 6.14 – Comparação entre os valores de corrente crítica real e simulada, utilizando sigma.

Uma vez que a tentativa de introduzir a porosidade diretamente na estrutura granular, pela eliminação de grãos e contatos durante a simulação, não chegou ao resultado esperado, sendo assim, é necessário explicar fisicamente porque o comportamento de  $\sigma$  consegue descrever a dependência da densidade de corrente crítica de transporte em função da porosidade.

É sugerido que a difusão de oxigênio nas amostras modifica a natureza das fronteiras de grãos. As fronteiras de grãos são as principais limitadoras do fluxo de corrente de pares de Cooper em amostras supercondutoras policristalinas. Entre vários motivos citados nessa tese, a variação de estequiometria nas fronteiras de grão pode ser um dos responsáveis pela baixa densidade de corrente crítica intergranular. Então se sugere que, com o aumento de porosidade existe uma maior difusão de oxigênio para o interior da amostra, especificamente para as fronteiras e assim uma melhor oxigenação nessa parte das amostras.

Os resultados da simulação sugerem que a introdução da porosidade (eliminação de grãos e contatos) não muda significativamente  $J_{CT}$ . Na

realidade, o efeito da porosidade está relacionado com a modificação indireta do caráter supercondutor das fronteiras de grãos. Logo, pode-se concluir que, embora a porosidade seja um elemento destrutivo para o transporte de pares de Cooper, a mesma, se efetivamente controlada, pode chegar a ser um elemento crucial para a obtenção de amostras com elevados valores de  $J_{CT}$ .

## 6.8 Conclusões parciais

Do trabalho desenvolvido neste capítulo pode se concluir que:

- ✓ Foi desenvolvida uma simulação (em 3D) para o transporte elétrico em supercondutores cerâmicos.
- ✓ Na simulação, a estrutura granular foi simulada utilizando o diagrama de Voronoi, a partir de um conjunto de pontos aleatórios. Esta abordagem é nova e define o número de vizinhos de cada grão.
- ✓ Duas componentes para o transporte elétrico em cada grão, uma intergranular e outra intragranular foram levadas em conta na simulação.
- ✓ Os primeiros resultados mostram que para o caso 2D,  $J_{CT}$  permanece aproximadamente constante conforme o tamanho de grão é diminuído.
- ✓ Para o caso 3D,  $J_{CT}$  diminui conforme o tamanho de grão é diminuído.
- ✓ O modelo permite incorporar quantitativamente pela primeira vez o parâmetro porosidade.
- ✓ Os resultados simulados mostram que pequenos níveis de porosidade como os detectados em experimentos realizados nesta tese não afetam significativamente o transporte elétrico.
- ✓ Os resultados experimentais sobre a dependência de  $J_{CT}$  com a estrutura de poros obtidos em dois sistemas formados a partir do  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  foram reproduzidos.

## Capítulo 7

### 7.1 Conclusões

Foi investigado experimentalmente a relação entre densidade de corrente crítica de transporte e as características estruturais em cupratos supercondutores de alta temperatura crítica. Para este fim, dois conjuntos de amostras foram sintetizados, através do método convencional de reação em estado sólido, visando modificar a estrutura de poros dos sistemas. A primeira série de amostras foi  $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x$  enquanto a outra série de amostras de YBCO123 foi obtida através do uso de diferentes tempos de sinterização.

Foram realizadas simulações computacionais, relacionadas ao transporte elétrico, nos sistemas cerâmicos supercondutores, estudados experimentalmente nesta tese, onde foram incluídas a porosidade e as componentes intergranulares e intragranulares da corrente crítica de transporte elétrico.

#### **Para o sistema $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x$ :**

- ✓ Houve o surgimento de uma fase secundária ( $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$ ) em concentrações superiores a 0,5% em peso de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
- ✓ As pequenas concentrações do dopante usado neste caso, não alteraram a temperatura crítica do sistema.
- ✓ A estrutura de poros é afetada pela dopagem com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . O nível de porosidade é maior nas amostras dopadas, porém não há uma relação explícita entre a porosidade e a concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
- ✓  $J_{CT}$  não depende do nível da estrutura de poros, em particular, não depende da porosidade.  $J_{CT}$  depende fortemente da concentração de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , diminuindo conforme a mesma aumenta. Esse resultado indica que o fator predominante que controla o transporte de pares de Cooper, neste sistema,

está relacionado com o comprometimento do caráter supercondutor das fronteiras de grãos, devido à influência do dopante durante as sínteses.

**Para o sistema de amostras sintetizadas em tempos diferentes:**

- ✓ Não foi observado a existência de fases secundárias significativas e os parâmetros de rede não mudaram em função das diferentes condições de sínteses.
- ✓ A temperatura crítica não é alterada em função dos diferentes tempos de síntese.
- ✓ A estrutura de poros é modificada nas amostras sintetizadas com diferentes tempos. Em particular, a amostra sintetizada por 24 horas tem a estrutura caracterizada por uma geração expressiva de microporos com uma elevada área superficial específica.
- ✓  $J_{CT}$  mostrou uma forte correlação com a estrutura de poros, estando diretamente correlacionado com o nível de microporosidade e com a área superficial das partículas. Estes resultados indicam que os poros influenciam de forma direta a difusão de oxigênio durante o processo de oxigenação das amostras, o qual otimiza o caráter supercondutor das fronteiras de grãos nas amostras.
- ✓ A densidade corrente crítica de transporte, das amostras, aumenta até atingir um máximo para 24h e depois decresce com o aumento do tempo de síntese a 950°C, sendo que, este comportamento se repete para a porosidade e a área superficial específica.

**Simulação**

- ✓ A estrutura granular foi simulada utilizando o diagrama de Voronoi, a partir de um conjunto de pontos aleatórios. Esta abordagem é nova e define o número de vizinhos de cada grão.
- ✓ Os primeiros resultados mostram que para o caso 2D,  $J_{CT}$  permanece aproximadamente constante conforme o tamanho de grão é diminuído.

- ✓ Para o caso 3D,  $J_{CT}$  diminui conforme o tamanho de grão é diminuído.
- ✓ O modelo permite incorporar quantitativamente, pela primeira vez, o parâmetro porosidade.
- ✓ Os resultados experimentais sobre a dependência de  $J_{CT}$  com a estrutura de poros obtidos em dois sistemas formados a partir do  $YBa_2Cu_3O_{7-y}$  foram reproduzidos. Para chegar aos resultados experimentais, foi necessário variar o fator sigma. Sugere-se que este fator esteja relacionado a oxigenação e/ou estequiometria das fronteiras de grãos. Uma vez modificado sigma, os ajustes computacionais, ou simulações, se mostraram condizentes com os resultados experimentais.

**Trabalhos Futuros**

- ✓ Estudar a morfologia das amostras por EBSD.
- ✓ Usar o tempo síntese de 24h para as amostras dopadas com  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
- ✓ Produzir o YBCO123 por 24h em atmosfera de oxigênio e ozônio.
- ✓ Realizar o estudo de tempo de síntese para o  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
- ✓ Estudar os efeitos do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  em amostras de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
- ✓ Aperfeiçoar o programa acrescentando distribuição de Corrente Crítica e distribuição de Temperatura Crítica.

## Capítulo 8

### 8.1 Referências

- [1] - van Delft, D.; Kes, P. **Physics Today**, v. 63, i. 9, p. 38-43, 2010.
- [2] - H. Kamerlingh Onnes, **Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden** 139f (1914).  
Reimpreso em Proc. K. Ned. Akad. Wet. 16 (1914) pag. 987.
- [3] - Meissner, W.; R. Ochsenfeld (1933). "**Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit**". *Naturwissenschaften* 21 (44): 787–788.  
doi:10.1007/BF01504252
- [4] - Rose- Innes, A. C.; Rhoderick, E. H. **Introduction to Superconductivity**.  
2. ed. University of Manchester Institute of Science and Technology U.K.:  
Pergamon, 1994.
- [5] - Sheahen, T. **Introduction to High-Temperature Superconductivity**,  
Springer, 1994.
- [6] - Tinkham, M. **Introduction to superconductivity**, 2. ed. Dover Science,  
2004.
- [7] - Ginzburg, V. L. ; Landau, L. D. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950).  
English translation in: L. D. Landau, *Collected papers* (Oxford: Pergamon  
Press, 1965) p. 546
- [8] - Blatter, G. et al., **Reviews of Modern Physics**, v. 66, i. 4, p. 1125-1388,  
1994.
- [9] - Bardeen, J.; Cooper, L. N.; Schrieffer, J. R. **Physical Review**, v. 108, p.  
1175-1204, 1957.
- [10] - Cyrot, M.; Pavuna, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc  
Materials**. World Scientific, Singapore, 1992.
- [11] - Josephson, B. D. **Physics Letters**. v. 1, p. 251, 1962.
- [12] – Wu, M. K. et al., **Physical Review Letters** v. 58, p. 908-910, 1987.
- [13] – Paglione, J.; Greene, R. L. **Nature Physics**, v. 6, p. 645-658, 2010.
- [14] – Poole Jr., C. P et al. **Superconductivity**. 2. ed. Elsevier, 2007.

- [15] - Timusk, T.; Statt, B. **Reports on Progress in Physics**, v. 62, p. 61-122, 1999.
- [16] - Emery, V. J.; Kyvelson, S. A. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 96, p. 8814-8817, 1999.
- [17] - Mazin, I. I. et al. **Physical Review Letters**, v. 101, i. 5, 2008.
- [18] - Hull, J.R.; Murakami, M. **Applications of bulk high-temperature superconductors**, v. 92, p. 1705-1718, 2004.
- [19] - Foltyn, S. R. et al., **Nature Materials**, v. 6, p. 631-642, 2007.
- [20] – Burns, G. **High-Temperature Superconductivity.an Introduction**. 1. ed. New York: Academic Press, 1992.
- [21] – Saleh, A.M. et al. **Solid State Sciences**, v. 10, p.198-204, 2008.
- [22] - Larbalestier, D.; Gurevich, A.; Feldmann D. M.; Polyanskii A. **Nature**, v. 414, p. 368-377, 2001.
- [23] – Ayache, J. **Philosophical Magazine**, v. 86, n. 15, p. 2193–2239, 2006.
- [24] – Hilgenkamp, H.; Mannhart, J.; **Reviews of Modern Physics**, v. 74, n. 2, p.485-549, 2002.
- [25] – Kim, S. I. et al. **Physical Review B**, v. 71, n. 104501, 2005.
- [26] – Dimos, D.; Chaudhari, P.; Mannhart, J.; Leoues, F. K. **Physical Review Letters**, v. 61, n. 2, p. 219-224, 1988.
- [27] – Verebelyi, D. T. et al. **Applied Physics Letters**. v. 76, n. 13, p. 1755-1758, 2000.
- [28] – Staszczuk, P.; Sternik, D.; Chadzynski, G.W. ; Kutarov, V.V. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 367, p. 277–282, 2004.
- [29] – Cheng, C. H. et al. **Superconductor Science and Technology**, v. 1, p. 113-117, 1988.
- [30] – Fujimoto, H. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 16, n. 2, 2006.
- [31] - Tuan,W. H.; Wu, J. M. **Journal of Materials Science**, n. 28, p. 1415-1420, 1993.

- [32] - Richards, L. E.; Hoff, H. A.; Aggarwal, P. K. **Journal of Electronic Materials**, v. 22, n. 10, p.1233-1239, 1993.
- [33] – Kuwabara, M.; Shimooka, H. **Applied Physics Letters**, n. 55, p. 2781-2783, 1989.
- [34] – Trcka, M. et al. **Physica C**, v. 341-348, p. 1487-1488, 2000.
- [35] – Martínez, E. et al. **Physical Review B**, v. 75, i. 13, 2007.
- [36] – Diaz, A. et al. **Physical Review Letters**, v. 80, i. 17, p. 3855-3858, 1998.
- [37] – Chisholm, M. F. ; Pennycook, S. J. **Nature**, v.351, p. 47 – 49, 1991.
- [38] – Huanisch, J. et al. **Superconductor Science and Technology**, v. 17, p. 1003-1008, 2004.
- [39] – Nakamura, Y. et al. **Physica C**, v. 371, p. 275–284, 2002.
- [40] – Diaz, A. et al. **Physical Review B**, v. 58, n. 2960, 1998.
- [41] – Rutter, N. A.; Durrell, J. H., **Superconductor Science and Technology**, v. 22, p. 1-18, 2009.
- [42] – Goyal, A. et al. **Physica C**, v. 426–431, p. 1083–1090, 2005.
- [43] - Imayev, M.F. et al. **Journal of the European Ceramic Society**, v.32 p. 1261-1268, 2012.
- [44] – Sing, K. S. W. et al. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- [45] - Micromeritics Instrument Corporation  
[http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas\\_Sorption.pdf](http://www.micromeritics.com/Repository/Files/Gas_Sorption.pdf)> acessado em 11 de setembro de 2012.
- [46] – Coutinho, F. M. B.; Teixeira, V. G.; Gomes A. S. **Química. Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- [47] – Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes M. **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. 4. ed. USA: Springer, 2006.
- [48] - Lowell, S.; Shields, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**, 3. ed. USA: Kluwer, 1991.

- [49] – Meckee, D. W. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1256-1259, 1959.
- [50] – Liu, X. et al. **Materials Science and Engineering**, v. 289, p. 241-245, 2000.
- [51] – Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Telle, E. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.
- [52] - OPERATING MANUAL, equipamento: AUTOSORB-1, programa: AS1Win Version: 1.53 , Quantachrome Instruments, 2006.
- [53] – Gor, G. Y. et al. **Carbon**, v. 50, p. 1583-1590, 2012.
- [54] - Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; **Journal of the American Chemical Society**, v.73, p. 373-380, 1951.
- [55] - PIERCE, C. **Journal of Physical Chemistry**, v.64, p. 1184-1187, 1960.
- [56] - Dubinin, M. M.; Radushkevich, L. V. **Physical Chemistry Section**, v. 55, p. 331-333, 1947.
- [57] - Akyuz, G. B. et al. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 25, p. 1459-1467, 2012.
- [58] - Paulose, K.V., Koshy, J., Devi P., Damodaran, A.D.: **Applied Physics Letters**, v. 59, p. 1251-1253, 1991.
- [59] - Murugesan, M. et al. **Physica C**, v. 234, p. 339-342, 1994.
- [60] - Akyüz, G. B. et al. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. v. 24, p. 2189-2201, 2011.
- [61] - Jin, S. Et al. **Applied Physics Letters**, v. 60, p. 3307-3309, 1992.
- [62] - Neimark, A., Lin, Y., Ravikovitch, P., Thommes, M.: **Carbon**, v 47, p.1617-1628, 2009.
- [63] - Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing K.: **Adsorption by powders and porous solids Principles Methodology and Applications**, Academic Press 1999.
- [64] - Shi, D. et al. **Materials Letters**, v.6, p. 217-221 1988.

- [65] - Staszczuk, P.; Chadzynski, G.W.; Sternik, D.: **Journal of Thermal and Calorimetry**, v. 62, p. 451-459, 2000.
- [66] - Vlahov, E. et al. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, p. 1654-1656, 1994.
- [67] - Murakami, M.: **Supercond. Sci. Technol.** v 5, p.185-203, 1992.
- [68] - Graser, S. et al. **Nature Physics**, v.6, p. 609-614, 2010.
- [69] – Chiang, Y.; Birnie III, D.; Kingery, W.D. **Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [70] – Jorgensen, J. D. et al. **Physical Review B**, v. 36, n. 07, p. 3608-3616, 1987.
- [71] – Ossandon, J. G. et al. **Physical Review B** v. 45, n. 21, p. 534-547, 1992.
- [72] – Kim, C. J.; Kim, K. B.; Won, D. Y. **Materials Letters**, v. 14, p. 268-376, 1992.
- [73] - Biggs, N.; Lloyd, E. Wilson, R., **Graph Theory, 1736-1936**, Oxford University Press, 1986.
- [74] - Gavrilova, M. L. **Generalized Voronoi Diagram: A Geometry-Based Approach to Computational Intelligence**. Springer, NY, 2008.
- [75] - Skiena, S.; Pemmaraju, S. **Computational Discrete Mathematics: Combinatorics and Graph Theory with Mathematica**, MA: Addison-Wesley, 1990.
- [76] - Tonies, S.; Vostner, A.; Weber, H. W. **Journal of Applied Physics**, v. 92, i. 5, p. 2628-2633, 2002.
- [77] - van der Laan, D. C. et al., **Superconductors Science and Technology**, v. 18, i. 3, p. 299-306, 2005.
- [78] - Xu, Y; Goyal, A; Lian, J; et al., **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, i. 9, p. 1669-1676, 2004.
- [79] - Xu, Y. et al. **Journal of Materials Research**, v. 18, i. 3, p. 677-681, 2003.
- [80] - Loose, A. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 474, p.391-395, 2009.

[81] - Rutter, N. A. **Microstructural development and superconducting parameters of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  coated conductor**. 2001. Tese - University of Cambridge.

[82] - Sztwiertnia, K.; Pospiech J.; Haessner F. **Textures and Microstructures**, v.12, p. 233-242, 1990.

[83] – Mackenzie, J. K.; Thomson, M. J. **Biometrika**, v. 44, p. 205-210, 1957.