

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPIRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA

ANDERSON DO NASCIMENTO ROUVER

**DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO  
CONTORNO DE GRÃO NA MEDIDA DE  
DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM CERÂMICAS  
SUPERCONDUTORAS  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

VITÓRIA  
2013

ANDERSON DO NASCIMENTO ROUVER

**DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CONTORNO DE  
GRÃO NA MEDIDA DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM  
CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, para a obtenção de Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso  
Passos

VITÓRIA  
2013

ANDERSON DO NASCIMENTO ROUVER

**DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CONTORNO DE  
GRÃO NA MEDIDA DE DIFUSIVIDADE TÉRMICA EM  
CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, para a obtenção de Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Apresentada em 24 de maio de 2013

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos (Orientador)  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando (Co-orientador)  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. Humberto Belich  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar  
Universidade Federal de Pernambuco

Aos meus pais, Luzia e José Carlos, aos meus irmãos Wender e Emerson, à minha minha namorada Juliana e a todos meus amigos.

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por estar sempre ao meu lado, mostrando-me quão imenso é o seu amor e a sua misericórdia por mim.

Agradeço à minha família que, na pessoa de Dona Luzia (minha mãe), deu-me todo apoio que uma mãe poderia dar a um filho. Agradeço aos meus irmãos Emerson e Wender pelo apoio e sugestões. Agradeço aos meus amigos, que estiveram ao meu lado, ajudando-me com o máximo de empenho e dedicação.

Agradeço a Juliana Nunes Oliveira Pinto. Não haveria palavras que me fizesse expressar tamanha minha gratidão e reconhecimento a Deus por tê-la colocado em minha vida. Obrigado por sua paciência e compreensão.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos e ao meu co-orientador, Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando, por todo direcionamento e orientações. Aos professores Dr. Humberto Belich e Dr. José Albino Oliveira de Aguiar pela avaliação deste trabalho.

Agradeço a todos os meus colegas de laboratório, principalmente a David e a Valdi que contribuíram significativamente para a realização deste trabalho. Abro aqui um espaço especial para Evandro Betini, Lucas Corrêa e Juliana Pinto, com os quais tanto convivi durante a realização deste projeto. As horas e horas a fio contando junções ainda serão motivos de muita gargalhada.

Agradeço à Universidade Federal do Espírito Santo, ao Centro Tecnológico da UFES, ao Laboratório de Análise de Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica. Aos professores, funcionários e principalmente aos alunos do PPGEM, dos quais não posso deixar de citar, Marcelo Aiolfi, Alan Romanel, Igor Belisario, Marcio Martins, Lionel Limol, Karla Dubberstein, Mayla Ayub, Hércules Barcelos, Luiz Rafael Silva, Arthur Sant'Ana, Erick Lima, Leandro Rodrigues e Cristiano Honorato. Inúmeros foram os cafezinhos nestes dois anos.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro às minhas pesquisas.

“Eu não falhei, encontrei 10 mil soluções que não davam certo.”

Thomas Edson

# Resumo

Amostras policristalinas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  foram preparadas com técnica de reação sólido-vapor com a finalidade de se estudar a difusividade térmica. Três amostras foram preparadas a partir de óxidos de ítrio e cobre e de carbonato de bário. Após a mistura, cada uma das amostras foi compactada de forma idêntica e submetida a uma pressão uniaxial de 1 ton. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente em diferentes patamares: a amostra A foi sinterizada a  $970^\circ\text{C}$  e oxigenada a  $400^\circ\text{C}$ ; a amostra B foi tratada a  $950^\circ\text{C}$  e para a amostra C o patamar foi de  $970^\circ\text{C}$ . Nestes patamares cada amostra permaneceu por 24 horas. Estas amostras foram caracterizadas por XRD, susceptibilidade magnética ac e microscopia eletrônica de varredura. Todos os resultados indicam que a amostra A não formou a fase supercondutora. Amostras B e C apresentam  $T_c$  iguais a 91,8 K e 91,3 K respectivamente. As análises da imagem de MEV indicaram que as amostras possuem tamanhos das junções dos grãos distintos, sendo que para a amostra C foi encontrado o maior tamanho médio. As análises de EDS indicaram as concentrações de íons no centro dos grãos e da borda dos grãos para cada amostra. No caso da amostra A, foi confirmado que a fase supercondutora não se estabeleceu. Por fim, foram realizadas medidas de difusividade térmica através do método flash. As medidas de difusividade térmica indicaram que a amostra C possui maior difusividade térmica que a amostra B. Porém, devido limitações experimentais, as incertezas são relativamente altas.

# Abstract

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> polycrystalline samples were prepared by technique of solid vapor-reaction with the aim of studying the thermal diffusivity. Three samples were prepared from the oxides of copper and yttrium and barium carbonate. After mixing, each sample was identically compacted and subjected to a uniaxial pressure of 1 ton. Then the samples were heat treated at different levels: sample A was sintered at 970°C and oxygen to 400°C; sample B was treated at 950°C and for sample C the level was 970°C. Each sample remained at these levels for 24 hours. These samples were characterized by XRD, ac magnetic susceptibility and scanning electron microscopy. All results indicate that sample A did not form the superconducting phase. Samples B and C have  $T_c$  equal to 91,8 K and 91,3 K respectively. The SEM image analysis indicated that the samples have different sizes of the junctions, and for sample C was found highest. EDS analyzes indicated the concentration of ions in the center of the grain and edge grain for each sample. In the case of sample A, it was confirmed that the superconducting phase has not been established. Finally, we performed measurements of thermal diffusivity by the flash method. Thermal diffusivity measurements indicated that sample C has higher thermal diffusivity than sample B. However, due to experimental limitations, the uncertainties are relatively high.

# Lista de Figuras

1.1	Curva original da resistência elétrica medida no mercúrio em 1911 por Onnes. . .	15
2.1	O efeito Meissner-Ochsenfeld em supercondutores. . . . .	23
2.2	Gráfico usado para o cálculo da energia de condensação para um supercondutor.	26
2.3	As variações espaciais do parâmetro de ordem $\psi$ e do campo magnético $H$ na vizinhança da interface Normal-Supercondutor. . . . .	31
2.4	Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em supercondutores. . . . .	32
3.1	Estrutura cristalina do YBaCuO. . . . .	33
4.1	Aumento de temperatura na face oposta a aplicação do laser em função do tempo.	48
4.2	Formado do pulso triangular. . . . .	52
6.1	Difratograma de raios X para a amostra A mostrando as principais fases encontradas. . . . .	56
6.2	Difratograma de raios X das amostras A, B e C. . . . .	56
6.3	Aparato experimental para as medidas de susceptibilidade magnética ac. . . . .	58
6.4	Medida de suscetibilidade ac das amostras A, B e C. . . . .	59
6.5	Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV. . . . .	60
6.6	Microscópio eletrônico ZEISS EVO 40. . . . .	63
6.7	Imagem de micrografia da amostra A. . . . .	63
6.8	Imagem de micrografia da amostra B. . . . .	64
6.9	Imagem de micrografia da amostra C. . . . .	64
6.10	Imagem de micrografia da amostra C como exemplo de contagem dos segmentos de retas que caracterizam as junções. . . . .	66
6.11	Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra A. . .	67
6.12	Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra B. . .	67
6.13	Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra C. . .	68
6.14	Arranjo experimental utilizado na medida de difusividade das amostras de YBaCuO. . . . .	70

6.15 Elevação de temperatura em função do tempo (após ter sido disparado o laser) para a amostra B. . . . .	71
6.16 Elevação de temperatura em função do tempo (após ter sido disparado o laser) para a amostra C. . . . .	72

# Lista de Tabelas

1.1	Elementos químicos e ligas que são supercondutores e suas respectivas temperaturas críticas. . . . .	15
4.1	Fatores de correção para a difusividade térmica $\alpha$ para tempo finito de pulso. . .	52
5.1	Espessura $l$ das amostras utilizadas nas medidas de difusividade térmica. . . . .	53
5.2	Descrição do tratamento térmico de homogeneização das amostras supercondutoras. . . . .	54
5.3	Descrição dos tratamentos térmicos de oxigenação das amostras supercondutoras. . . . .	54
6.1	Valores de $T_c$ obtidos para as amostras A, B e C. . . . .	60
6.2	Parâmetros da distribuição gama obtidos através dos dados de cada histograma, bem como os valores dos tamanhos médios das junções $\mu$ e suas incertezas $\sigma$ ( $\mu\text{m}$ ). . . . .	68
6.3	Composição do centro e do contorno grão obtida por medidas de EDS. . . . .	69
6.4	Valores obtidos da difusividade térmica $\alpha_0$ para as três amostras de YBaCuO. . . . .	72
6.5	Valores obtidos da difusividade térmica $\alpha$ para as três amostras de YBaCuO com correção para o efeito de tempo finito de pulso. . . . .	73
6.6	Comparação entre os valores obtidos de tamanho médio das junções $\mu$ , difusividade térmica $\alpha_0$ e $\alpha$ (com correção de tempo finito de pulso) para as três amostras de YBaCuO. . . . .	73

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	História da Supercondutividade . . . . .	14
1.2	Aplicações Tecnológicas . . . . .	17
1.3	Motivação . . . . .	19
<b>2</b>	<b>TEORIA DA SUPERCONDUTIVIDADE</b>	<b>20</b>
2.1	Teoria de London . . . . .	20
2.2	Modelo de Ginzburg-Landau . . . . .	23
2.2.1	Termodinâmica da Transição de Fase . . . . .	23
2.2.2	Equações de Ginzburg-Landau . . . . .	26
2.2.3	Energia de Superfície . . . . .	30
2.3	Supercondutores do Tipo I e II . . . . .	31
2.3.1	Rede de Abrikosov . . . . .	32
<b>3</b>	<b>CERÂMICAS DE <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math></b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>PROPRIEDADES TÉRMICAS DA MATÉRIA</b>	<b>35</b>
4.1	Equação de Condução de Calor . . . . .	36
4.2	Condutividade Térmica . . . . .	38
4.2.1	Condutividade Térmica em Metais . . . . .	38
4.2.2	Condutividade Térmica em Cerâmicas . . . . .	39
4.3	Fonôns . . . . .	40
4.4	Equação de Difusão de Calor . . . . .	41
4.5	Difusividade Térmica . . . . .	42
4.5.1	Métodos de Determinação da Difusividade Térmica . . . . .	43
4.5.2	Método do Pulso de Energia (Método Flash) . . . . .	44
4.5.3	Correções para o Método Flash . . . . .	49
<b>5</b>	<b>PREPARAÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS</b>	<b>53</b>
5.1	Sinterização . . . . .	53

5.2	Oxigenação	54
<b>6</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b>	<b>55</b>
6.1	Difração de Raios X	55
6.1.1	Aparato Experimental	55
6.1.2	Resultados	55
6.2	Susceptibilidade Magnética	57
6.2.1	Aparato Experimental	58
6.2.2	Resultados	59
6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	60
6.3.1	Aparato Experimental	62
6.3.2	Resultados	62
6.4	Difusividade Térmica	69
6.4.1	Arranjo Experimental	69
6.4.2	Resultados	71
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>74</b>
7.1	Conclusões	74
7.2	Trabalhos Futuros	75
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Programa DIFU3A</b>	<b>82</b>
<b>B</b>	<b>Cálculo do Parametros da Função Gama</b>	<b>92</b>
B.1	Amostra A	92
B.2	Amostra B	93
B.3	Amostra C	94

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 História da Supercondutividade

A história da supercondutividade começa em 1911, com o físico Kamerlingh Onnes, quando suas investigações sobre as propriedades das substâncias em baixas temperaturas o levaram, além da liquefação do hélio, a descoberta de um novo estado, chamado por ele de supercondutividade [1]:

Assim, o mercúrio em 4,2 K entrou em um novo estado, que, devido às suas particulares propriedades elétricas, pode ser chamado de estado de supercondutividade.

A Figura 1.1 mostra que a resistividade do mercúrio cai a zero abruptamente a 4,2 K. Alguns experimentos realizados nessa época mostravam que a supercondutividade em metais desaparecia, quando a amostra era aquecida além de uma determinada temperatura. Tal temperatura variava de material para material. A essa temperatura deu-se o nome de temperatura crítica ( $T_c$ ).

A Tabela 1.1 mostra outros elementos químicos e compostos que foram estudados posteriormente e que também apresentaram propriedade supercondutora.

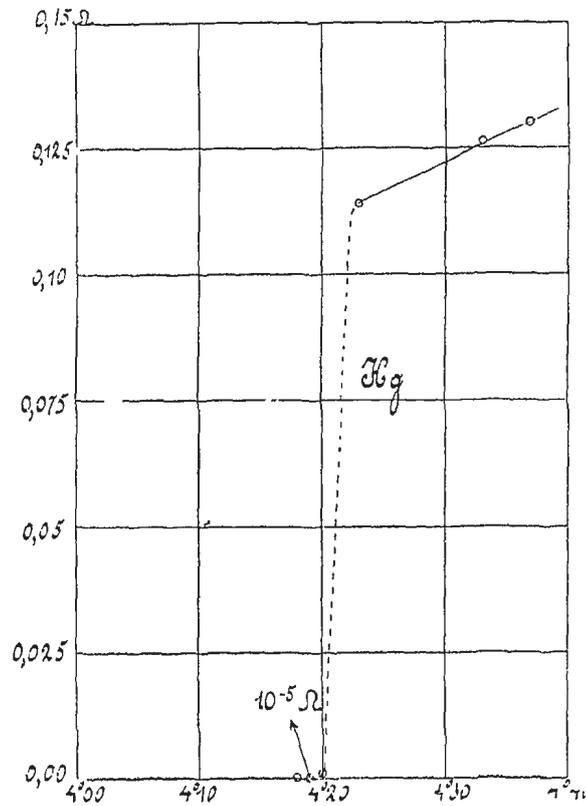


Figura 1.1: Curva original da resistência elétrica medida no mercúrio em 1911 por Onnes [1].

Tabela 1.1: Elementos químicos e ligas que são supercondutores e suas respectivas temperaturas críticas.

Material	Al	Sn	Hg	Nb	UPt <sub>3</sub>	PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	Nb <sub>3</sub> Sn	Nb <sub>3</sub> Ga	Nb <sub>3</sub> Ge
$T_c$ (K)	1,2	3,8	4,2	9,5	0,45	15	18,1	20,3	23,9

Meissner e Ochsenfeld [2] tentam explicar uma propriedade mais fundamental do que a resistência nula, a exclusão do fluxo magnético, quando uma amostra supercondutora é resfriada abaixo de sua temperatura de transição. Eles mostraram que, independente da amostra estar ou não sob um campo magnético, quando a temperatura é inferior a  $T_c$ , o fluxo magnético no seu interior é sempre nulo, ou seja, a amostra apresentava o diamagnetismo perfeito, propriedade que ficou conhecida como Efeito Meissner.

Em 1935, os irmãos F. e H. London [3] propuseram duas equações baseadas no eletromagnetismo para descrever a supercondutividade e o efeito Meissner.

Em 1950, uma outra visão do fenômeno da supercondutividade é proposta por de Ginzburg e Landau [4]. Essa formulação baseava-se numa interpretação de transição de fase na qual um parâmetro de ordem aparece. Segue como consequência natural da teoria de Ginzburg-Landau (GL) a obtenção das equações de London. Tanto a teoria de London, como a de Ginzburg e Landau, serviram para estabelecer relações entre diferentes fenômenos da supercondutividade.

Em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer propuseram uma teoria microscópica da supercondutividade na qual assumiam a existência de pares de elétrons ligados, denominados pares de Cooper, que formavam uma supercorrente e um gap de energia formado entre o estado normal e o estado supercondutor [5]. Tal teoria ficou conhecida como Teoria BCS. A partir disso, iniciou-se a busca por novos materiais supercondutores.

Josephson [6] apresenta uma abordagem para o cálculo das correntes de tunelamento transferidas através de uma junção. Tal efeito é conhecido como efeito Josephson.

Em 1973, o físico norte-americano B. Matthias descobriu o composto  $Nb_3Ge$ , com uma temperatura crítica de 23,9 K. Somente após mais de uma década, em 1986, os alemães K. A. Muller e J. G. Bednorz demonstraram que o material constituído por  $BaLaCuO$  superava o  $Nb_3Ge$  em temperatura de transição, tornando-se supercondutor a 30 K [7]. Esta descoberta lançou cientistas do mundo inteiro em uma corrida na busca por óxidos supercondutores com elevadas temperaturas de transição.

Em 1987, os físicos americanos Paul Chu e Maw-Kuen Wu descobriram o sistema composto por  $YBaCuO$  (Y-123) com temperatura crítica de 93 K [8]. Este fato é de grande importância

porque a cerâmica Y-123 foi a primeira a exibir supercondutividade acima de 77 K que é a temperatura de liquefação do nitrogênio, que é mais fácil e econômico de trabalhar do que o hélio líquido, e também trouxe novas perspectivas de aplicações práticas destes materiais.

Em 1988, foram descobertos o sistema BiCaSrCuO com temperatura crítica de 110 K e o composto de TlCaBaCuO com temperatura crítica de 125 K.

Em 1993 ocorre a descoberta do fenômeno num composto de HgBaCaCuO, com temperatura de transição à pressão atmosférica de até 134 K [9]. Um ano depois, investigações sobre a influência da pressão hidrostática externa no fenômeno da supercondutividade, comprovou que, nos compostos de HgBaCaCuO, a pressão hidrostática pode elevar a temperatura de transição em até 30 K, elevando  $T_c$  para 160 K [10]. Em 2002, Passos *et al.* [11] investigaram a influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo HgReBaCuO(1223).

Em 2001, Akimitsu *et al.* [12] comunicaram a descoberta de supercondutividade no composto binário diboreto de magnésio MgB<sub>2</sub>. As medições de resistividade e magnetização indicaram uma temperatura crítica  $T_c$  de aproximadamente 39 K, a mais elevada atingida por um supercondutor intermetálico.

Em 2008, Hosono *et al.* [13] descobriram a supercondutividade em compostos baseados em ferro, também conhecidos como "iron pnictides". Os compostos LaFeOP e LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> apresentavam supercondutividade em 4 K e 26 K respectivamente. As expectativas se deram por serem raros os casos de supercondutores com elementos magnéticos.

## 1.2 Aplicações Tecnológicas

Uma parte das aplicações tecnológicas dos materiais supercondutores estão concentradas em fios ou bobinas que possam produzir campos magnéticos intenso. Porém, como os supercondutores cerâmicos de altas temperaturas críticas são quebradiços e por isso não se permitem conformá-los em fios, exige o avanço de novas técnicas, como a *Power-in-Tube* (PIT) que consiste em reduzir o material a pó e inseri-lo num tubo metálico que é extrusado na forma de fio e finaliza-se o processo com um tratamento térmico em altas temperaturas [14].

Uma das aplicações diretas de fios supercondutores é no transporte de energia elétrica, onde o uso de supercondutores diminuiria consideravelmente as perdas que ocorrem ao longo de milhares de quilômetros de transmissão. Porém, o emprego dessa tecnologia é limitado pela inviabilidade econômica, uma vez que ainda gera custos elevados e técnicas complexas.

Uma outra aplicação interessante é o armazenamento de energia eletromagnética em sistemas constituídos por magnetos supercondutores (*Superconducting Magnetic energy storage - SMES*) [15]. O conceito de armazenamento de energia magnética por supercondutores consiste no fato de que campo magnético estático é um excelente reservatório de energia para o excesso de energia produzida, a qual pode ser liberada quando necessário.

O veículo de levitação magnética (LEVMAG ou *Magnetic Levitation - MAGLEV*) também é outro exemplo de aplicação em supercondutividade. O princípio de funcionamento é baseado na repulsão entre solenóides supercondutores dentro do trem e por correntes de Foucault induzidas no trilho (metal normal) [15].

Um outro exemplo de aplicação utilizando supercondutor é o dispositivo SQUID - *Superconducting Quantum Interference Device*, baseado em tunelamento de pares de Cooper através de uma barreira isolante colocada entre dois eletrodos supercondutores (Junções Josephson). O SQUID é um detector sensível de fluxo magnético por isso tornou-se indispensável em pesquisas científicas e tecnológicas, como em geologia, metrologia, equipamentos de diagnóstico médico, entre outras [16].

Uma outra classe que vem se desenvolvendo é o limitador de corrente de falha (ou *Superconducting Fault Current Limiter - SFCL*) com a finalidade de proteger sistemas elétricos. Na expectativa de aplicação em larga escala, iniciaram-se programas públicos e privados nos Estados Unidos, Europa e Japão para acelerar o desenvolvimento de supercondutores e construção de protótipos [17]. Para este tipo de aplicação é necessário melhorar as conectividades dos grãos das cerâmicas supercondutoras para desta forma aumentar a densidade de corrente crítica.

## 1.3 Motivação

Do ponto de vista de aplicação tecnológica, um dos parâmetros importantes é a densidade de corrente crítica  $J_c$ . Ela dependerá de como são as características dos contatos entre os grãos, ou seja, está relacionada com as regiões inter granulares. Para os materiais policristalinos há uma desvantagem porque a supercorrente é limitada pelos contatos entre os grãos.

Segundo Josephson [6], deve haver um fluxo entre dois eletrodos supercondutores separados por uma fina barreira, ou seja, os pares de Cooper são transferidos através de uma junção. Estas junções são chamadas de *weak-links* e podem ser: uma camada isolante entre dois supercondutores, conhecida como junção S-I-S (supercondutor-isolante-supercondutor); também pode ser de metal, conhecida como junção S-M-S ou S-N-S (supercondutor - metal normal - supercondutor) [18]. Outro tipo de junção é o de constrição, um estreitamento do material supercondutor, conhecido como junção S-c-S.

A corrente transportada nestes materiais se dá numa configuração percolativa, ou seja, a corrente injetada num eletrodo se espalha pela amostra passando de grão para grão até atingir o segundo eletrodo [19].

Este trabalho tem como objetivo o estudo experimental do efeito do tamanho das junções nas propriedades magnéticas e de transporte no sistema policristalino  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . De maneira mais específica, este trabalho é dedicado a determinar a influência do contorno de grão na medida de difusividade térmica nestas cerâmicas supercondutoras.

## Capítulo 2

# TEORIA DA SUPERCONDUTIVIDADE

### 2.1 Teoria de London

Numa tentativa de entender a condutividade ideal, os irmãos F. e H. London [3] utilizaram as equações de Maxwell para descrever as propriedades elétricas e magnéticas, onde se destacam a resistência nula e o diamagnetismo perfeito.

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \mu_0 \vec{J}.\end{aligned}$$

Quando um campo magnético é aplicado a um supercondutor, de acordo com a lei de Faraday, nele é induzido um campo elétrico e os superelétrons são acelerados livremente. Assim, a densidade de supercorrente que circula é dada por:

$$\vec{J}_s = n_s e \vec{v}_s$$

onde  $n_s$  é a densidade de elétrons supercondutores e  $\vec{v}_s$  a velocidade dos mesmos.

Da segunda lei de Newton,

$$\begin{aligned} m \frac{\partial \vec{v}_s}{\partial t} &= -e \vec{E} \\ m \frac{\partial}{\partial t} \left( -\frac{\vec{J}_s}{n_s e} \right) &= -e \vec{E} \\ \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{m \vec{J}_s}{n_s e^2} \right) &= \vec{E} \end{aligned} \quad (2.1)$$

A Equação 2.1 pode ser reescrita da seguinte maneira

$$\vec{E} = \lambda_L \frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t}$$

onde  $\lambda_L = m/n_s e^2$ . Os campos no interior da amostra deve satisfazer as equações de Maxwell, portanto

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \left[ \lambda_L \frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} \right] &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \left[ \frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} \right] + \frac{1}{\lambda_L} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0. \end{aligned}$$

Como a derivada pode ser trocada de ordem com o rotacional,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{1}{\lambda_L} \vec{B} \right] = 0. \quad (2.2)$$

Como o termo entre colchetes deve ser uma constante em relação ao tempo,

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{1}{\lambda_L} \vec{B} = \vec{F}(\vec{r}), \quad (2.3)$$

onde  $\vec{F}(\vec{r})$  é uma função vetorial que pode, em princípio, depender de  $\vec{r}$ . Esse comportamento é válido para condutores perfeitos, mas não para supercondutores, cujos campos magnéticos internos devem sempre ser nulos (Efeito Meissner). A contribuição dos irmãos London [3] foi verificar que a solução particular da Equação 2.2 para um supercondutor é dada por

$$\vec{\nabla} \times \vec{J}_s + \frac{1}{\lambda_L} \vec{B} = 0. \quad (2.4)$$

Substituindo a Equação de Maxwell  $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_s$  e a identidade vetorial  $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{F}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{F}) - \nabla^2 \vec{F}$  na Equação 2.4, a seguinte equação é obtida:

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{\mu_0}{\lambda_L} \vec{B}. \quad (2.5)$$

Supõe-se supor que um material supercondutor preencha toda a região em que  $z > 0$  e que o campo tenha apenas a componente  $B_x$ . Supondo também que  $B_x$  dependa apenas de  $z$ . Neste caso, a equação torna-se

$$\frac{d^2}{dz^2} B_x = \frac{\mu_0}{\lambda_L} B_x. \quad (2.6)$$

Define-se um comprimento característico, chamado de comprimento de penetração de London, como

$$\Lambda_L = \sqrt{\frac{\lambda_L}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (2.7)$$

Dessa maneira a equação 2.6 torna-se

$$\frac{d^2}{dz^2} B_x - \frac{1}{\Lambda_L^2} B_x = 0, \quad (2.8)$$

que tem como solução

$$B_x(z) = B_0 e^{-\frac{z}{\Lambda_L}} \quad (2.9)$$

De acordo com a solução da equação diferencial, o campo magnético  $\vec{B}$  decresce exponencialmente quando age sobre um supercondutor e deve ser apreciável somente até uma distância  $\Lambda_L$  medida a partir da superfície do supercondutor.

De maneira analoga, a Equação 2.5 pode ser obtida a equação para a densidade de corrente  $\vec{J}_s$ :

$$\nabla^2 \vec{J}_s = \frac{\mu_0}{\lambda_L} \vec{J}_s. \quad (2.10)$$

que indica que a densidade de corrente circula pela amostra ate uma profundidade  $\lambda_L$ , decrescendo exponencialmente à medida que entra no volume do supercondutor. O efeito Meissner encontra-se representado na Figura 2.1. Observa-se que um supercondutor, inicialmente a temperatura elevada (superior), é primeiramente resfriada (à esquerda) e depois colocada num campo magnético (inferior), então o campo magnético não pode entrar o material (inferior). Esta é uma consequência de resistividade zero. Por outro lado, um supercondutor (superior)

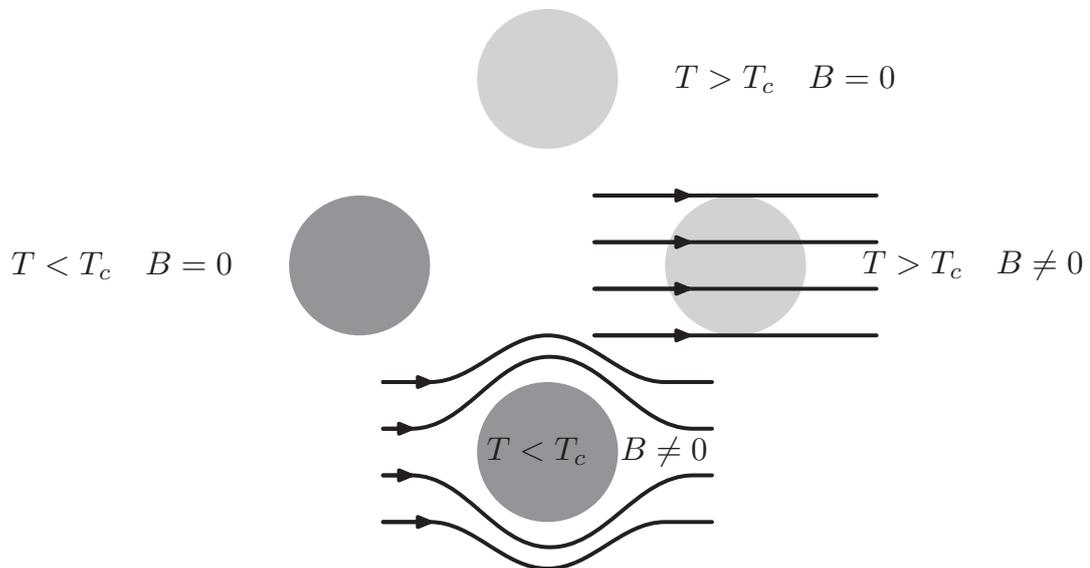


Figura 2.1: O efeito Meissner-Ochsenfeld em supercondutores [20].

pode ser colocado em primeiro lugar num campo magnético (à direita) e, em seguida, resfriada (inferior). Neste caso, o campo magnético também é expelido do sistema.

## 2.2 Modelo de Ginzburg-Landau

O modelo de Ginzburg–Landau, elaborado em 1950, também é uma teoria fenomenológica, mas diferentemente do de London, tinha a vantagem de descrever corretamente a transição de fase supercondutora do ponto de vista termodinâmico [4].

### 2.2.1 Termodinâmica da Transição de Fase

Para um tratamento termodinâmico, consideramos uma amostra cilíndrica em um solenoide de área transversal  $A$  e volume  $V = AL$ . Aplicando a Lei de Ampère:  $\oint \vec{H} \cdot d\vec{L} = Ni$  onde  $H$  é

o campo aplicado na amostra,  $N$  é o numero de voltas e  $i$  é a corrente, se obtém que

$$\vec{i} = \frac{L}{N} \vec{H}.$$

O trabalho total será dado por  $dW = -\varepsilon dq$  onde  $\varepsilon = -NA \frac{d\vec{B}}{dt}$  é a f.e.m induzida pela mudança do fluxo magnético total através da amostra, sendo  $B$  o campo induzido na amostra. Portanto,

$$\begin{aligned} dW &= -\varepsilon dq \\ &= \left[ NA \frac{d\vec{B}}{dt} \right] i dt \\ &= \left[ NA \frac{d\vec{B}}{dt} \right] \left[ \frac{L}{N} \vec{H} \right] dt \\ &= AL \vec{H} d\vec{B} \\ &= V \vec{H} d\vec{B} \\ &= \mu_0 V \vec{H} (d\vec{M} + d\vec{H}) \\ &= \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M} + \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{H}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Usou-se nas equações acima, a identidade  $\vec{B} = \mu_0 (\vec{M} + \vec{H})$ . Como não é de interesse a contribuição do trabalho feito pela auto-indutância do solenóide na amostra, a Equação 2.11 torna-se

$$dW = \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M}. \quad (2.12)$$

Da Primeira Lei da Termodinâmica, se tem que

$$\begin{aligned} dU &= TdS + dW \\ &= TdS + \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M}. \end{aligned}$$

Não é interessante que as variáveis sejam a Entropia e a Magnetização, pois tais grandezas não podem ser medidas diretamente em laboratório. A entropia e a magnetização podem agora ser calculadas através da energia livre de Gibbs  $G$  da seguinte forma:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad (2.13)$$

$$\vec{M} = -\frac{1}{\mu_0 V} \frac{\partial G}{\partial \vec{H}} \quad (2.14)$$

Portanto define-se a energia livre de Gibbs:

$$\begin{aligned}
 G &= U - \mu_0 V \vec{H} \cdot \vec{M} - TS \\
 dG &= dU - \mu_0 V (\vec{H} \cdot \vec{M}) - d(TS) \\
 dG &= TdS + \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M} - \mu_0 V \vec{M} \cdot d\vec{H} - \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M} - TdS - SdT \\
 dG &= -SdT - \mu_0 V \vec{M} \cdot d\vec{H}.
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Com a energia livre de Gibbs pode-se calcular a diferença de energia entre o estado normal ( $G_n$ ) e supercondutor ( $G_s$ ). Integrando a Equação 2.15, mas para  $dT = 0$ , se obtém

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \mu_0 V \int \vec{M} \cdot d\vec{H}.$$

Pelo efeito Meissner,  $\vec{M} = -\vec{H}$ , portanto

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \mu_0 V \int \vec{H} d\vec{H} = \mu_0 V \frac{H_c^2}{2}.$$

Para o campo crítico  $G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c)$ . Como, não há magnetização ( $M = 0$ ) para o estado normal,  $G_n(T, H_c) = G_n(T, 0)$ . Logo,

$$G_s(T, H_c) = G_n(T, 0).$$

Dessa maneira,

$$G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \frac{H_c^2}{2}. \tag{2.16}$$

A Equação 2.16 mostra que, a campo zero, a energia no estado supercondutor é menor que a energia no estado normal, o que prova que o estado supercondutor é estável. O termo do lado direito da equação 2.16 é chamado de energia de condensação.

Como já visto anteriormente,

$$\begin{aligned}
 G_s(T, H_c) &= G_n(T, H_c) \\
 dG_s(T, H_c) &= dG_n(T, H_c) \\
 -S_s dT - \mu_0 V \vec{M}_s \cdot d\vec{H} &= -S_n dT - \mu_0 V \vec{M}_n \cdot d\vec{H}.
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

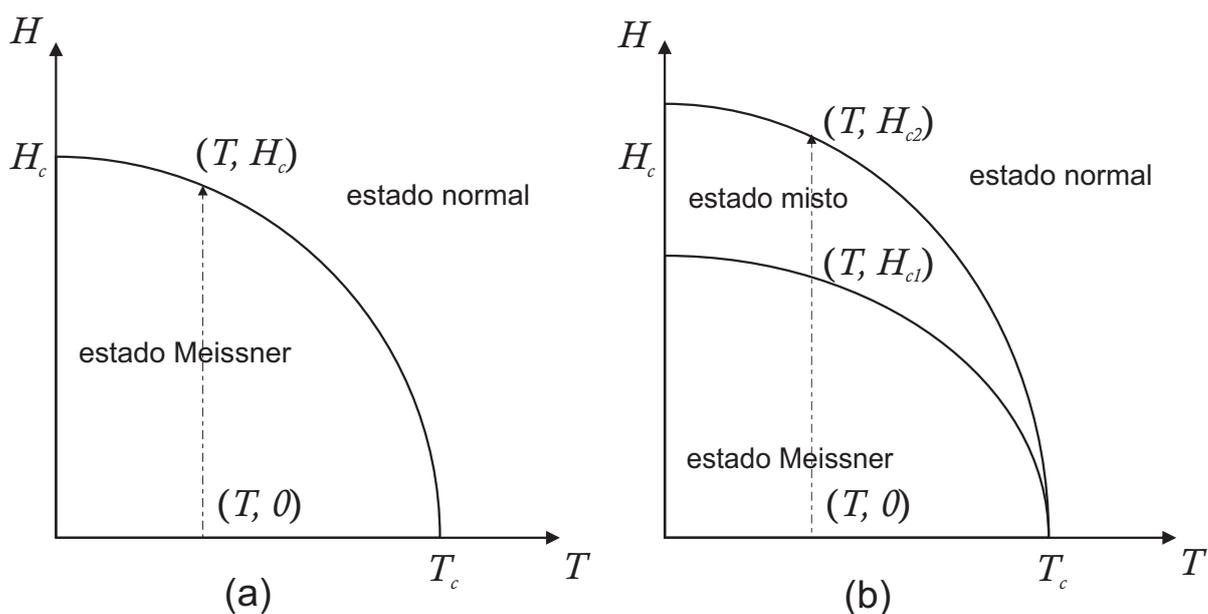


Figura 2.2: Gráfico usado para o cálculo da energia de condensação para um supercondutor (a) do tipo I e (b) do tipo II.

Como, pelo efeito Meissner, a magnetização é  $\vec{M}_s = -\vec{H}$  no estado supercondutor e  $\vec{M}_n = 0$  no estado normal, a equação anterior se reduz a seguinte equação:

$$S_s - S_n = \mu_0 V \vec{H}_c \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT} \quad (2.18)$$

$$\Delta Q = T(S_s - S_n) = \mu_0 V T \vec{H}_c \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT}. \quad (2.19)$$

Como  $d\vec{H}_c/dT < 0$ , a Entropia no estado supercondutor é menor que a do estado normal, portanto ocorre gasto de energia entre as fases na transição a temperatura constante, sendo uma transição de 1ª ordem. Na temperatura crítica  $T_c$ , onde  $H_c = 0$ , temos  $S_s - S_n$  e  $\Delta Q = T(S_s - S_n) = 0$ , o que mostra que não há gasto de energia entre as duas fases, sendo uma transição de segunda ordem.

### 2.2.2 Equações de Ginzburg-Landau

O modelo de Ginzburg-Landau considera que a supercondutividade pode ser descrita por um parâmetro de ordem. Como a supercondutividade só aparece para temperaturas abaixo da tem-

peratura crítica,

$$\begin{aligned}\Psi = 0 &\rightarrow T \geq T_c \\ \Psi \neq 0 &\rightarrow T < T_c.\end{aligned}\tag{2.20}$$

Podemos escrever a densidade de energia livre como

$$g_s(T) = g_n(T) + a(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\Psi|^4 + \dots\tag{2.21}$$

pois o parâmetro de ordem é complexo e apenas as potências pares são reais e tem significado físico. Os parâmetros  $a(T)$  e  $b(T)$  são fenomenológicos e dependem suavemente da temperatura.

O mínimo de energia será para  $\partial g_s / \partial |\Psi|^2 = 0$ , ou seja

$$\begin{aligned}0 &= a(T) \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial |\Psi|^2} + \frac{1}{2}b(T) \frac{\partial |\Psi|^4}{\partial |\Psi|^2} \\ |\Psi|^2 &= -\frac{a(T)}{b(T)}.\end{aligned}\tag{2.22}$$

Então, a Equação 2.21 torna-se

$$\begin{aligned}g_s(T) &= g_n(T) + a(T) \left[ -\frac{a(T)}{b(T)} \right] + \frac{1}{2}b(T) \left[ -\frac{a(T)}{b(T)} \right]^2 \\ g_s(T) - g_n(T) &= -\frac{1}{2} \frac{a(T)^2}{b(T)}.\end{aligned}$$

Analisando a Equação 2.22, vemos que:

$$\begin{aligned}b(T) &> 0 \quad , \text{ senão a densidade de energia não teria um mínimo.} \\ a(T) &= 0 \quad \text{para } T = T_c, \text{ pois } \Psi = 0. \\ a(T) &< 0 \quad \text{para } T < T_c, \text{ pois } \Psi > 0.\end{aligned}$$

Para um supercondutor em um campo externo uniforme, podemos escrever a densidade de

energia livre de Gibbs como

$$g_s = g_n + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi - 2e \vec{A} \Psi \right|^2 + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A})^2}{2\mu_0} - (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot \vec{H}_0$$

onde o 4º termo está relacionado à energia cinética e os dois últimos representam a densidade de energia magnética, sendo  $H_0$  o campo externo aplicado. Daí, integrando no volume do supercondutor, temos

$$G_s = G_n + \int_V \left[ a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi - 2e \vec{A} \Psi \right|^2 + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A})^2}{2\mu_0} - (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot \vec{H}_0 \right] d^3r.$$

Tomando-se a variação de  $G_s$  :

$$\delta G_s [\Psi(r), \Psi^*(r), A(r)] = \int_V \left[ \frac{\delta G_s}{\delta \Psi} \delta \Psi + \frac{\delta G_s}{\delta \Psi^*} \delta \Psi^* + \frac{\delta G_s}{\delta A} \delta A \right] d^3r.$$

pois  $G_s$  depende de  $\Psi(r)$ ,  $\Psi^*(r)$  e  $A(r)$ . Para o mínimo de energia,  $\delta G_s = 0$  e então

$$\frac{\delta G_s}{\delta \Psi} = \frac{\delta G_s}{\delta \Psi^*} = \frac{\delta G_s}{\delta A} = 0.$$

Portanto

$$\begin{aligned} \delta G_s = \int_V [a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi - 2e \vec{A} \Psi \right|^2 \\ + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A})^2}{2\mu_0} - (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot \vec{H}_0] d^3r = 0. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Primeiro, faz-se  $\Psi(r)$  e  $A(r)$  invariantes e  $\Psi^*(r)$  variante. Sendo assim,

$$\begin{aligned} \delta G_s = \int_V [a\Psi \delta \Psi^* \\ + b\Psi|\Psi|^2 \delta \Psi^* \frac{1}{4m} (-i\hbar \vec{\nabla} \delta \Psi^* - 2e \vec{A} \delta \Psi^*) \cdot (-i\hbar \vec{\nabla} \Psi - 2e \vec{A} \Psi)] d^3r = 0. \end{aligned}$$

que tem como soluções

$$a\Psi + 2b\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m} \left( -i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A} \right)^2 \cdot \Psi = 0 \quad (2.24)$$

$$\left( -i\hbar\vec{\nabla}\Psi - 2e\vec{A}\Psi \right) \cdot \vec{A} \cdot \vec{n} = 0. \quad (2.25)$$

Agora, faz-se  $\Psi^*(r)$  e  $A(r)$  invariantes e  $\Psi(r)$  variante. Porém, a Equação 2.23 terá a mesma forma. Sendo assim, as equações serão análogas as duas soluções anteriores. As equações 2.24 e 2.25 definem o parâmetro de ordem  $\Psi$ , pois  $\Psi$  é solução da primeira equação acima, e sua condição de contorno, pois da segunda equação  $\vec{A} \cdot \vec{n} = 0$ , ou seja, nenhuma supercorrente atravessa a superfície do supercondutor.

Faz-se agora  $\Psi(r)$  e  $\Psi^*(r)$  invariantes e  $A(r)$  variante.

$$\begin{aligned} \delta G_s = \int_V \{ & \frac{1}{4m} \left[ \left( -i\hbar\vec{\nabla}\Psi^* - 2e\vec{A}\Psi^* \right) \cdot \left( -i\hbar\vec{\nabla}\Psi - 2e\vec{A}\Psi \right) \right] \delta A \\ & + \frac{(\vec{\nabla} \times \vec{A})(\vec{\nabla} \times \delta\vec{A})}{2\mu_0} - (\vec{\nabla} \times \delta\vec{A}) \cdot \vec{H}_0 \} d^3r = 0. \end{aligned}$$

Esta equação tem como solução

$$J_s = i\hbar e \left[ \Psi^* \vec{\nabla}\Psi - \Psi \vec{\nabla}\Psi^* \right] - \frac{2e^2 \vec{A}}{m} |\Psi|^2. \quad (2.26)$$

Essa é conhecida como a equação do modelo de Ginzburg-Landau. Para um estado coerente, ou seja,  $\Psi = |\Psi| e^{i\theta}$ , essa equação se torna a equação de London generalizada.

$$J_s = \frac{2n_s e^2}{m} \left\{ \frac{\hbar \vec{\nabla}\theta}{2e} - \vec{A} \right\}. \quad (2.27)$$

Para o caso de um estado coerente, sendo que os portadores da corrente supercondutora são os pares de Cooper, portanto  $m \rightarrow 2m$ . Portanto,

$$J_s = \frac{1}{\lambda_L} \left\{ \frac{\hbar \vec{\nabla}\theta}{2e} - \vec{A} \right\}. \quad (2.28)$$

Essa é conhecida como a equação de London Generalizada. Para  $\theta = 0$ , esta equação se torna

a equação proposta pela teoria de London.

$$J_s = -\frac{\vec{A}}{\lambda_L}. \quad (2.29)$$

Pelo fato de se reduzir a solução encontrada na teoria de London, o modelo de Ginzburg-Landau denota ser consistente e mais abrangente do que a teoria de London.

### 2.2.3 Energia de Superfície

Defini-se a energia de superfície como a energia necessária para a formação do contorno entre as fases. Logo, na interface, onde  $g_{sH} \neq g_n$ , a energia de superfície por unidade de área é dada por

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{+\infty} (g_{sH} - g_n) dx \quad (2.30)$$

da qual se pode obter, usando as equações de Ginzburg-Landau a seguinte equação:

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\Phi_0}{\sqrt{2\pi}} \left( \left( \frac{\xi}{\Lambda_L} \right) \left( \frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{H(H - H_c)}{2H_c^2 \Lambda_L \xi} \right) \right] dx \quad (2.31)$$

onde  $\xi(T) = \left( \frac{\hbar^2}{4m|a(T)|} \right)$ , é chamado comprimento de coerência. Esta equação relaciona os conceitos de comprimento de coerência e comprimento de penetração com a energia de superfície de um supercondutor. Como o campo no interior do supercondutor é  $H < H_c$ , para a energia de superfície  $\sigma_{ns} > 0$ , resulta  $\xi \gg \Lambda_L$ . Para  $\sigma_{ns} < 0$  resulta  $\xi \ll \Lambda_L$ .

Define-se aqui o parâmetro de Ginzburg-Landau como

$$\kappa = \frac{\Lambda_L}{\xi}. \quad (2.32)$$

Portanto, se  $\xi \gg \Lambda_L$ , tem-se  $\kappa \ll 1$ , e este é chamado de supercondutor do tipo I. A passagem exata do positivo para o negativo da energia de superfície ocorre para  $\kappa = 1/\sqrt{2}$ . Abrikosov [21] mostrou que  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  para um grande número de ligas supercondutoras cujas propriedades magnéticas não tinham previamente sido bem compreendidas e denominou esses materiais de supercondutores do tipo II.

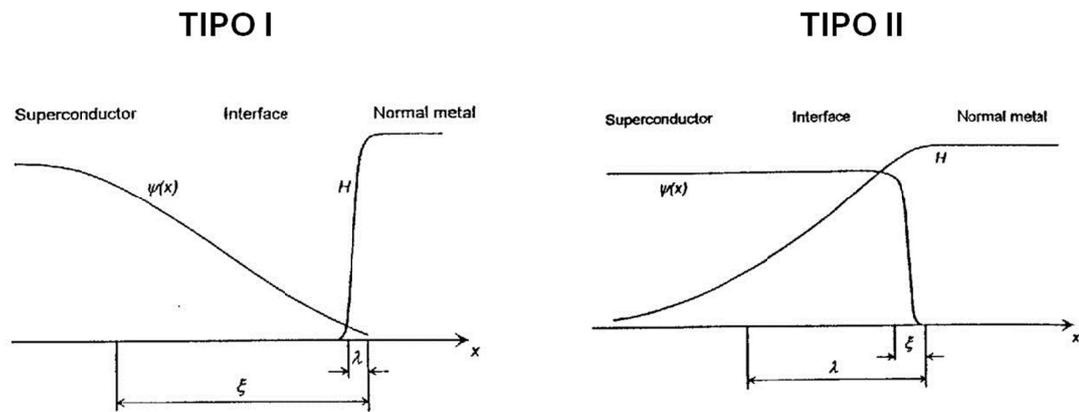


Figura 2.3: As variações espaciais do parâmetro de ordem  $\psi$  e do campo magnético  $H$  na vizinhança da interface Normal-Supercondutor [22].

## 2.3 Supercondutores do Tipo I e II

A resposta dos supercondutores na presença de um campo magnético aplicado divide os supercondutores em dois tipos: tipo I e tipo II.

Considerando um supercondutor do tipo I, onde  $\sigma_{ns} > 0$ , o surgimento de domínios normais em seu interior aumentaria a energia livre da amostra além do aumento devido à superfície normal–supercondutora, e sendo assim, tal fato não ocorre. Dessa maneira, os supercondutores do tipo I apresentam apenas o estado Meissner e normal, onde o campo magnético penetra na amostra apenas se for maior que o valor crítico  $B_c$ .

Para um supercondutor do tipo II, onde  $\sigma_{ns} < 0$ , o surgimento de domínios normais diminuiria a energia livre da amostra, desde que o acréscimo de energia devido ao interior dos domínios normais não seja maior que a energia de superfície normal–supercondutora da amostra.

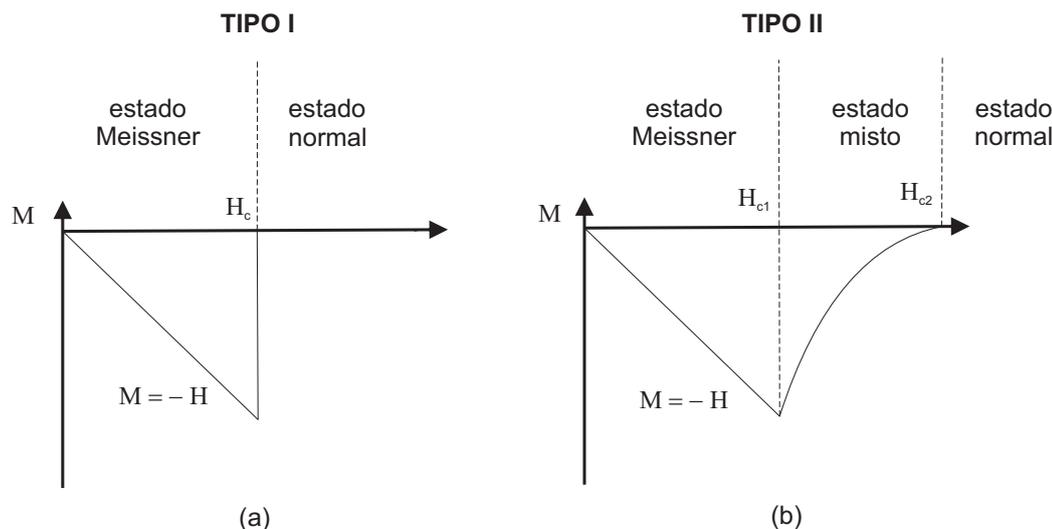


Figura 2.4: Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado em supercondutores do (a) tipo I e (b) tipo II.

### 2.3.1 Rede de Abrikosov

Os supercondutores do tipo II apresentam dois campos críticos: campo crítico inferior  $H_{c1}$  e superior  $H_{c2}$ . Abaixo de  $H_{c1}$  ocorre a exclusão total do campo magnético. Porém, para valores de campo aplicado entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  o efeito Meissner é apenas parcial, surgem domínios normais em seu interior onde o campo magnético penetra na amostra através de filamentos de vórtices quantizados e já não se pode considerar a existência do efeito Meissner, sendo esse estado chamado de estado misto.

Os vórtices de Abrikosov são filamentos normais que se formam no estado misto. Estes filamentos são estruturas cilíndricas, orientadas paralelamente à direção das linhas de indução do campo magnético aplicado. Acima de  $H_{c1}$ , o campo penetra na amostra através de filamentos de vórtices quantizados, formando uma rede triangular onde cada um contém um *quantum* de fluxo magnético, dado por

$$\phi_0 = \frac{\hbar}{2e} \quad (2.33)$$

Quanto maior a intensidade do campo magnético aplicado, maior o número de vórtices presentes na amostra e menor a distância entre eles, até que passam a se sobrepor, reduzindo o domínio supercondutor na amostra. Quando o campo magnético aplicado é igual a  $H_{c2}$ , o supercondutor sofre uma transição para o estado normal.

## Capítulo 3

# CERÂMICAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A família  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  tem como característica marcante o fato de que a amostra só exibirá o estado supercondutor se a mesma apresentar a estrutura ortorrômbica mostrada na Figura 3.1.

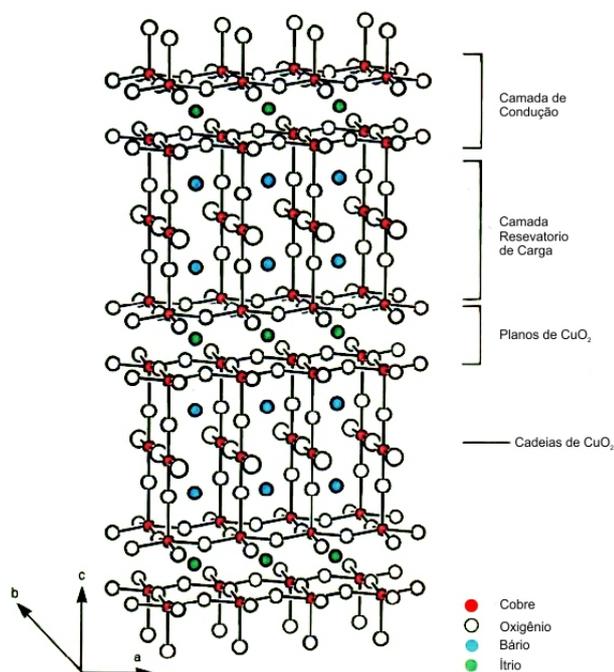


Figura 3.1: Estrutura cristalina do  $\text{YBaCuO}$  [23].

Pelo modelo de transferência de carga, acredita-se que a supercondutividade ocorre predomi-

nantemente nos planos de  $\text{CuO}_2$ , enquanto as outras camadas fornecem, de algum modo, portadores de carga ou um mecanismo de acoplamento necessário para a supercondutividade. Com base nesta hipótese, é instrutivo ver as camadas de óxido de cobre ( $\text{CuO}_2$ ) como consistindo de camadas de condução e camadas de reservatório de carga [23].

O teor de oxigênio no  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pode variar em uma faixa de seis a sete átomos de oxigênio por célula unitária. Quando existem sete átomos de oxigênio por célula unitária, os átomos de oxigênio estão completamente ordenados estruturalmente para formar as cadeias  $\text{CuO}_2$ . Quando os restantes átomos de oxigênio tornam-se igualmente (e aleatoriamente) distribuídos entre estes dois locais, a estrutura se transforma de ortorrômbica a tetragonal [23].

Um efeito da variação do teor de oxigênio é mudar o estado de oxidação dos átomos de cobre. Um outro efeito da variação do teor de oxigênio é a transferência de carga entre a camada de reservatório de carga e uma camada de condução, pois modificar a composição química da camada de reservatório de carga altera o número de transportadores na camada de condução através de um processo de transferência de carga [23].

## Capítulo 4

# PROPRIEDADES TÉRMICAS DA MATÉRIA

Ao se falar de propriedades térmicas da matéria, torna-se necessário a introdução de alguns conceitos que são relevantes para o entendimento do que é difusividade de um material e da importância da sua medição. Um desses conceitos que deve ser compreendido é o de difusão de calor.

A difusão de calor pode ser entendida como a transferência de energia, na forma de calor, a partir de moléculas com maior energia (que se encontra com temperaturas mais elevadas) para um corpo de menor energia (com temperaturas mais baixas) devido a interações entre as partículas [24]. Esta energia está relacionada com o movimento aleatório (translação, rotação e vibração) das moléculas.

Alguns destes e outros conceitos importantes no estudo da condução de calor, como fônons, condutividade térmica, difusividade térmica serão abordados a seguir. Uma atenção especial é dada a difusividade térmica, por ser a propriedade física que está diretamente relacionada com o método experimental utilizado neste trabalho (Método Flash).

## 4.1 Equação de Condução de Calor

A maioria dos fenômenos de difusão, como por exemplo, a difusão da fumaça pelo ar, difusão de nêutrons num reator nuclear ou a difusão de um produto químico de dissolução através do solvente [25], obedecem a chamada 1ª lei de Fick:

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C \quad (4.1)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), que depende das propriedades do meio, e  $C$  é a concentração ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

O fenômeno físico de condução de calor obedece ao mesmo tipo de equação, estabelecida pela primeira vez por Fourier. A partir das suas observações, Fourier notou que a taxa de transferência de calor para um cilindro de comprimento  $\Delta x$ , área de secção transversal  $A (= \Delta y \Delta z)$ , com superfície lateral isolada e extremidades mantidas a diferentes temperaturas  $\Delta T (= T_1 - T_2)$ , obedece a seguinte relação

$$q_x = -A \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

onde a proporcionalidade é diferente para materiais diferentes, o que mostra a dependência da taxa de transferência de calor com alguma importante propriedade do material [26]. Portanto, a expressão anterior pode ser reescrita da seguinte forma

$$q_x = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} = -k_x \Delta y \Delta z \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

onde  $k$ , é a condutividade térmica ( $\text{cal}/\text{cm s } ^\circ\text{C}$ ). Então, a taxa de condução de calor é obtido no limite em que  $\Delta x \rightarrow 0$ , ou seja,

$$q_x = -k_x dydz \frac{\partial T}{\partial x}$$

O fluxo de calor é obtido através da taxa de condução de calor por unidade de área. Dai,

$$j_x = \frac{q_x}{A} = \frac{q_x}{dydz} = -k_x \frac{\partial T}{\partial x}$$

onde o sinal de negativo aparece porque o calor é sempre transferidos no sentido de maior

temperatura para de menor temperatura. Neste caso o fluxo de calor ocorreu apenas na direção  $x$ . Mas por ser uma grandeza vetorial, o fluxo de calor pode ser escrito para cada componente de tal forma que

$$\vec{j} = \hat{i} j_x + \hat{j} j_y + \hat{k} j_z$$

onde

$$j_x = -k_x \frac{\partial T}{\partial x} \quad (4.2)$$

$$j_y = -k_y \frac{\partial T}{\partial y} \quad (4.3)$$

$$j_z = -k_z \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (4.4)$$

Escreve-se o fluxo de calor como a soma das componentes de calor em cada uma das direções:

$$\vec{j} = -\hat{i} k_x \frac{\partial T}{\partial x} - \hat{j} k_y \frac{\partial T}{\partial y} - \hat{k} k_z \frac{\partial T}{\partial z}.$$

Pode-se escrever a equação de Fourier de forma que a condutividade térmica seja considerada independente do sentido de transferência de calor, ou seja,  $k_x = k_y = k_z = k$ .

$$\vec{j} = -k \left( \hat{i} \frac{\partial T}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial T}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right)$$

onde

$$\nabla T = \left( \hat{i} \frac{\partial T}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial T}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial T}{\partial z} \right).$$

Portanto, a quantidade de energia transferida por unidade de tempo pode ser calculada através da equação de difusão proposta por Fourier, chamada de lei de Fourier:

$$\vec{j} = -k \nabla T, \quad (4.5)$$

onde  $\vec{j}$ , denominada densidade de corrente térmica ou fluxo de calor (cal/cm s), é a taxa de transferência de calor por unidade de área perpendicular à direção de transferência,  $k$  é a condutividade térmica (cal/cm s °C) e  $\nabla T$  é o gradiente de temperatura (°C).

## 4.2 Condutividade Térmica

Na Equação 4.13, a condutividade térmica foi considerada independente do sentido de transferência de calor, ou seja,  $k_x = k_y = k_z = k$ . Neste caso, o material é dito isotrópico, as propriedades físicas são as mesmas em todas as direções do material.

O calor é transportado nos sólidos tanto por vibrações quantizadas da rede cristalina (fônons), quanto pela movimentação de elétrons livres. Então, pode-se escrever a condutividade térmica total como

$$k = k_f + k_e.$$

onde  $k_f$  é a condutividade térmica associada ao movimento resultante dos fônons desde as regiões de altas temperaturas para as regiões de baixas temperaturas e  $k_e$  é a condutividade térmica devida a transferência de energia cinética dos elétrons livres para os átomos como consequência de colisões com os fônons ou imperfeições no cristal [24].

### 4.2.1 Condutividade Térmica em Metais

Nos metais, os elétrons são os principais responsáveis pela condução de calor, ou seja,

$$k_e \gg k_f.$$

Este fato decorre da existência de um número relativamente grande de elétrons livres participando da condução de calor. Como nos metais os elétrons livres são responsáveis tanto pela condução elétrica como pela condução térmica, deve ser possível estabelecer uma relação entre esses tipos de condução. Wiedemann e Franz [27] observaram experimentalmente que a razão entre a condutividade térmica ( $k$ ) e a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) dos metais é proporcional a sua temperatura, sendo a constante de proporcionalidade a mesma para todos os metais, ou seja,

$$\frac{k}{\sigma T} = \text{Constante.}$$

No fim do mesmo século, Drude [28] explicou a lei de Wiedemann e Franz supondo que grande parte da corrente térmica em um metal é carregada pelos elétrons de condução e a condução

térmica pelos íons é muito menos importante [29]. Em seu modelo, propôs a aproximação do elétron livre (omissão da interação elétron-íon) e a aproximação do elétron independente (omissão das interações elétron-elétron). Dessa maneira, a condutividade térmica calculada por Drude [28] é dada pela expressão

$$k = \frac{1}{3}v^2\tau c_e = \frac{1}{3}v\lambda c_e$$

onde  $v(= \sqrt{(3k_B T/m)})$  é a velocidade aleatória média dos elétrons e  $\lambda$  é o caminho livre médio entre duas colisões sucessivas, definido como a distância média percorrida por um elétron antes de ele colidir com uma imperfeição no material ou com um fônon. Aplicando as leis clássicas do gás ideal, Drude [28] considerou o calor específico eletrônico como

$$c_e = \frac{3}{2}nK_B.$$

Porém, esse valor do calor específico foi obtido utilizando a estatística clássica proposta por Maxwell-Boltzman. Posteriormente utilizando a estatística quântica dada pela distribuição de Fermi-Dirac, Sommerfeld corrigiu o calor específico eletrônico  $c_e$  e a velocidade aleatória média dos elétrons  $v$  para

$$c_e = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{K_B T}{\varepsilon_F} \right) nK_B$$

onde  $\varepsilon_F$  é chamada energia de Fermi. A diferença entre os dois modelos reside no fato de que o calor específico do gás eletrônico é cerca de 100 vezes superior ao estimado pela mecânica estatística clássica, mas por outro lado a velocidade eletrônica é subestimada em idêntico fator. Sendo assim, os dois erros se cancelam.

### 4.2.2 Condutividade Térmica em Cerâmicas

Nos materiais cerâmicos os fônons são os principais responsáveis pela condução de calor uma vez que não dispõem de um grande número de elétrons livres, ou seja,

$$k_e \ll k_f.$$

O fato de que os materiais cerâmicos geralmente são piores condutores de calor que os metais se deve ao fato de que os fônons são mais facilmente espalhados por defeitos na rede, o que diminui a eficiência do transporte de calor. Na maioria dos materiais cerâmicos a condutividade térmica diminui com o aumento da temperatura uma vez que o espalhamento aumenta com o aumento da temperatura.

A presença de poros diminui consideravelmente a condutividade térmica dos materiais cerâmicos, pois a transferência de calor através dos poros (espaço entre os grãos) se dá de maneira lenta e ineficiente por conterem ar estagnado, que infere uma baixa condutividade térmica [24]. Na seção 6.4 será mostrado que amostras com maior quantidade de poros (menor tamanho de grão) apresentam menor condutividade térmica.

### 4.3 Fonôns

Na maioria dos sólidos, a principal maneira de assimilação de energia térmica se dá pelo aumento de energia vibracional dos átomos [24]. Um sólido é formado por uma quantidade muito grande de átomos e que esses átomos estão ligados por forças de várias naturezas, no qual o movimento dos átomos é restringido a apenas um movimento vibratório com amplitudes relativamente pequenas em torno de seu ponto de equilíbrio. As vibrações de um átomo interagem com as vibrações dos átomos adjacentes formando um acoplamento e produzindo ondas elásticas, ou vibrações, que se propagam pela rede. Essas vibrações constituem os modos normais de vibração do sólido. Através desta análise, pode-se fazer uma analogia com oscilador harmônico, como se cada modo de vibração de uma onda plana de vetor de onda fosse representado por um oscilador harmônico, que tem energia dada por

$$E = \hbar\omega \left( n - \frac{1}{2} \right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4.6)$$

Observa-se então, que somente certas energias são permitidas e diz-se que a energia é quantizada onde um *quantum* (“pacote”) de energia vibracional é denominado fônons.

## 4.4 Equação de Difusão de Calor

A maioria dos fenômenos de difusão ocorrem sob condições de regime transiente, ou seja, onde o fluxo de difusão e o gradiente em um ponto variam com o tempo [24]. Neste caso, torna-se conveniente o uso da chamada 2ª Lei de Fick:

$$\nabla^2 C = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.7)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ), que depende das propriedades do meio e  $C$  é a concentração ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

No estudo da condução de calor, é interessante saber a maneira como a temperatura varia com a posição no meio, pois uma vez que esta distribuição é conhecida, o fluxo de calor de condução em qualquer ponto no meio ou na sua superfície pode ser calculado a partir de lei de Fourier [25]. Portanto, se o calor é gerado a uma taxa  $s(x,y,z)$  por unidade de tempo e unidade de volume, em seguida, o calor  $Q$  que sai de um volume arbitrário  $V$  durante um intervalo de tempo  $\Delta t$  é dado por

$$Q = \left[ - \oint_S (\vec{j} \cdot d\vec{S}) + \int_V s dV \right] \Delta t.$$

De outra forma, temos que esta quantidade de calor é

$$Q = mc\Delta T = \int_V c\rho\Delta T dV$$

onde  $\rho$  é a densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) do material e  $c$  é o calor específico ( $\text{cal}/\text{g}^\circ\text{C}$ ). Portanto,

$$- \oint_S (\vec{j} \cdot d\vec{S}) = \int_V \left[ c\rho \frac{\Delta T}{\Delta t} - s \right] dV \quad (4.8)$$

$$\oint_S (\vec{j} \cdot d\vec{S}) = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} dV. \quad (4.9)$$

O lado esquerdo da Equação 4.8 é igual ao lado esquerdo do teorema do divergente (Equação 4.9). Daí, pode-se igualar o lado direito das duas equações:

$$- \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{j} dV = \int_V \left[ c\rho \frac{\Delta T}{\Delta t} - s \right] dV.$$

Sendo assim,

$$-\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \left[ c\rho \frac{\Delta T}{\Delta t} - s \right].$$

Para um intervalo de tempo  $\Delta t$  muito pequeno ( $\Delta t \rightarrow 0$ ),

$$-\frac{\partial j_x}{\partial x} - \frac{\partial j_y}{\partial y} - \frac{\partial j_z}{\partial z} = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} - s. \quad (4.10)$$

Substituindo as Equações 4.2, 4.3 e 4.4 na Equação 4.10, chega-se a seguinte expressão

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left( -k_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) dx - \frac{\partial}{\partial y} \left( -k_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) dy - \frac{\partial}{\partial z} \left( -k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) dz = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} - s. \quad (4.11)$$

Para o caso onde a condutividade térmica é constante, a Equação 4.11 se torna

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{s}{k} = \frac{c\rho}{k} \frac{\partial T}{\partial t}$$

ou ainda

$$\nabla^2 T + \frac{s}{k} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.12)$$

onde  $\alpha$  (cm<sup>2</sup>/s) é a difusividade térmica do material, definida como:

$$\alpha = \frac{k}{c\rho}. \quad (4.13)$$

A Equação 4.12 é a forma generalizada da equação de difusão de calor a partir da qual pode-se obter a distribuição temperatura  $T(x,y,z)$ , como uma função do tempo. Para o caso em que não há fontes de calor, este resultado se reduz a equação a seguir, conhecida como Equação de Difusão de Calor:

$$\nabla^2 T = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (4.14)$$

## 4.5 Difusividade Térmica

No desenvolvimento da Equação de calor feita na Seção 4.5, a difusividade térmica  $\alpha$ (cm<sup>2</sup>/s) foi definida como:

$$\alpha = \frac{k}{c\rho}.$$

onde  $k$  é a condutividade térmica ( $\text{cal}/\text{cm s } ^\circ\text{C}$ ),  $c$  é o calor específico ( $\text{cal}/\text{g } ^\circ\text{C}$ ) e  $\rho$  é a densidade do material ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

O nome difusividade térmica vem da semelhança entre a Equação de difusão de calor (Equação 4.14) com a 2ª Lei de Fick (Equação 4.7). Nota-se que a difusividade térmica  $\alpha$  tem as mesmas dimensões do coeficiente de difusão  $D$ , que é  $\text{cm}^2/\text{s}$ . A difusividade térmica mede a capacidade do material de conduzir a energia térmica em relação à sua capacidade de armazená-la, ou seja, materiais de maior difusividade térmica vão responder mais rapidamente a mudanças de temperatura do que os materiais de menor difusividade térmica. Nesta Seção, esta propriedade será relacionada com o tamanho de grão de cada amostra.

### 4.5.1 Métodos de Determinação da Difusividade Térmica

A difusividade térmica pode ser medida por métodos, de acordo com o regime de troca de calor utilizado, que se classificam em duas categorias: Método do Fluxo de Calor Periódico e Método do Fluxo de Calor Transiente.

#### Método do Fluxo de Calor Periódico

Neste método, uma fonte de calor faz variar a temperatura periodicamente numa das extremidades da amostra, sendo atingido o equilíbrio térmico após um determinado tempo. A amostra deve ser uma barra fina, afim de que o gradiente de temperatura na direção radial sejam desprezíveis. A difusividade térmica é determinada de medidas de temperatura em diferentes pontos da amostra.

Uma das desvantagens deste método está na exigência de um longo tempo para atingir as condições de equilíbrio. Outra desvantagem consiste no fato de que a temperatura ambiente precisa ser mantida constante durante a realização do experimento.

Um dos métodos do fluxo de calor período mais utilizados é conhecido como Técnica da Haste Longa, onde utiliza um fluxo de calor periódico cuja temperatura varia de forma senoidal com o tempo incidindo sobre uma barra semi-infinita. Este método apresenta algumas limitação,

como por exemplo, a dificuldade de se obter um bom controle de temperatura. Posteriormente, este método foi aperfeiçoado por alguns autores, dentre eles, Sidles e Danielson [30].

### **Método do Fluxo de Calor Transiente**

No Método do Fluxo de Calor Transiente, um pulso de energia de curta duração é incidido sobre uma das faces da amostra. A difusividade é determinada a partir da medição do aumento de temperatura na face oposta a aplicação do laser. As principais vantagens deste método é que exige pouco tempo para realização das medidas, minimizando perdas de calor, além do uso de amostras com pequenas dimensões. A técnica experimental mais utilizada para realização deste método é o método do pulso de energia introduzido por Parker *et al.* [31].

#### **4.5.2 Método do Pulso de Energia (Método Flash)**

Este método foi introduzido por Parker *et al.* [31], sendo hoje o mais usado e mais conhecido método para a determinação da difusividade térmica. Consiste de um método direto na determinação da difusividade térmica, onde um pulso de energia radiante e de curta duração é incidido sobre uma das faces da amostra, sendo medida a variação de temperatura na face oposta.

No trabalho de Parker, a amostra é aquecida através de um pulso de energia radiante, que consistia de uma lâmpada-flash de xenônio. Porém, as lâmpadas de xenônio foram substituídas com o aparecimento do laser. O motivo que levou a substituição das lâmpadas xenônio pelo laser foi devido ao feixe de laser ser monocromático, colimado e concentrar considerável energia em uma pequena área.

A amostra é considerada uma placa plana infinita, ou seja, a dimensão da direção de aplicação do pulso é muito menor em relação às outras coordenadas. Sendo assim, o problema se trata do fluxo de calor unidirecional e perpendicular as faces paralelas da amostra e pode ser resolvido utilizando a Equação de difusão de calor.

$$\frac{\partial T^2}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (0 < x < l). \quad (4.15)$$

Considerando que a temperatura inicial é dada por uma função  $f(x)$  que descreve o pulso de energia incidindo sobre uma das faces e que ambos os contornos  $x = 0$  e  $x = l$  são termicamente isolados, ou seja, as faces paralelas da amostra são tratadas como adiabáticas. Desse modo,

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{quando } x = 0 \text{ e } x = l, \quad (4.16)$$

$$T(x,0) = f(x) \quad (0 < x < l). \quad (4.17)$$

Dessa maneira, é conveniente tratar o problema espacial através do seguinte artifício:

$$T(x,t) = v(x) + h(x,t) \quad (4.18)$$

onde  $v(x)$  atua como solução particular, que obedece as mesmas condições de contorno de  $T(x,t)$ , ou seja, obedece a equação 4.16. Portanto,

$$\begin{aligned} \frac{\partial v(x)}{\partial x} &= 0 \\ v &= \text{Constante} = \frac{C_0}{2}. \end{aligned}$$

Portanto, substituindo a equação 4.18 na Equação 4.15,

$$\frac{\partial^2 h(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial h(x,t)}{\partial t}.$$

Derivando parcialmente a Equação 4.18 em relação a  $x$  percebe-se que as condições de contorno de  $h(x,y)$  são as mesmas de  $T(x,y)$ , ou seja,

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial x} = 0 \quad \text{quando } x = 0 \text{ e } x = l. \quad (4.19)$$

Para usar o método de separação de variáveis, podemos escrever  $h(x,t)$  como

$$h(x,t) = X(x)\Lambda(t) \quad (4.20)$$

onde  $X$  é uma somente de  $x$  e  $\Lambda$  é uma função somente de  $t$ . Estas funções são tais que satisfazem as condições de contorno

$$\frac{\partial X(0)}{\partial x} = \frac{\partial X(l)}{\partial x} = 0$$

para que  $h(x,t)$  ainda satisfaça as mesmas condições. Substituindo a Equação 4.20 na Equação 4.19 obtemos

$$\frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha \Lambda(t)} \frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = -\gamma^2. \quad (4.21)$$

Note que o lado esquerdo da equação 4.21 depende somente de  $x$ , enquanto que o lado direito depende somente de  $t$ . Sendo assim, ambos os lados devem ser constantes. Dessa forma, a equação para  $x$  é dada por

$$\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} = -\gamma^2 X(x). \quad (4.22)$$

A solução da Equação 4.22 é dada por

$$X(x) = A \cos \gamma x + B \sin \gamma x. \quad (4.23)$$

Sendo assim, substituindo as condições de contorno de  $x$ , obtém-se o valor da constante  $\gamma$ . Derivando a Equação 4.23 e substituindo as condições de contorno chega-se à solução espacial.

Para  $x = 0$ :

$$\frac{\partial X(0)}{\partial x} = -A\gamma \sin(0) + B\gamma \cos(0) = \gamma B = 0 \longrightarrow B = 0.$$

Para  $x = l$ :

$$\frac{\partial X(l)}{\partial x} = -A\gamma \sin(\gamma l) = 0.$$

Dessa forma, para a solução não trivial ( $A \neq 0$ ),  $\gamma = \frac{n\pi}{l}$ . Portanto, a solução espacial é dada por

$$X(x) = A \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right).$$

Agora, ainda resta encontrar a solução temporal, que pode ser feito resolvendo a Equação 4.21 para  $t$ :

$$\frac{\partial \Lambda(t)}{\partial t} = -\alpha \gamma^2 \Lambda(t).$$

Note que, a solução para  $\Lambda(t)$  é encontrada facilmente como

$$\Lambda(t) = \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t\right).$$

Portanto,  $h(x,t)$  é o produto das soluções encontradas de  $X(x)$  e  $\Lambda(t)$ , dado por:

$$h(x,t) = X(x)\Lambda(t) = C \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \exp\left(-\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t\right).$$

Dessa maneira, agora que tanto  $v(x)$  quanto  $h(x,t)$  já foram determinadas

$$T(x,t) = v(x) + h(x,t) = \frac{C_0}{2} + C \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \exp\left(-\alpha \frac{n^2\pi^2}{l^2}t\right).$$

Escrevendo  $T(x,t)$  como uma série infinita, tem-se

$$T(x,t) = \frac{C_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \exp\left(-\alpha \frac{n^2\pi^2}{l^2}t\right). \quad (4.24)$$

Usando a condição inicial (Equação 4.17), a Equação 4.24 se reduz a

$$T(x,0) = f(x) = \frac{C_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right). \quad (4.25)$$

A Equação 4.25 é a Série de Fourier em cosseno de  $f(x)$ , com coeficientes  $C_n$  definidos como

$$C_n = \frac{2}{l} \int_0^l T(x,0) \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) dx. \quad (4.26)$$

Finalmente, substituindo a Equação 4.26 na Equação 4.24, chega-se a

$$T(x,t) = \frac{1}{l} \int_0^l T(x,0) dx + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\alpha \frac{n^2\pi^2}{l^2}t\right) \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \int_0^l T(x,0) \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) dx. \quad (4.27)$$

Outra consideração do Modelo de Parker é que no instante inicial ( $t = 0$ ), o pulso de energia  $Q$  é instantaneamente e uniformemente absorvido em uma camada fina  $g$  da superfície ( $x = 0$ ) da amostra.

$$T(x,0) = \begin{cases} \frac{Q}{\rho c g}, & \text{se } 0 < x < g, \\ 0, & \text{se } g < x < l. \end{cases}$$

onde  $\rho$  é a densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) do material e  $c$  é o calor específico ( $\text{cal/g}^\circ\text{C}$ ). Aplicando essas condições iniciais na Equação 4.27, segue que:

$$T(x,t) = \frac{Q}{\rho c g} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \exp\left(-\alpha \frac{n^2\pi^2}{l^2}t\right) \frac{l}{n\pi g} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) \right]. \quad (4.28)$$

Como a camada  $g$  é pequena com relação à espessura  $l$  da amostra, é verdadeira a aproximação  $\sin(n\pi g/l) = n\pi g/l$ . Note também que para  $x = l$ , pode-se escrever  $\cos(n\pi) = (-1)^n$ . Então, com essas duas substituições na Equação 4.28, é fácil encontrar a função para o acréscimo de

temperatura em  $x = l$ , dada por

$$T(l,t) = \frac{Q}{\rho cg} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left( -\alpha \frac{n^2 \pi^2}{l^2} t \right) \right].$$

É possível definir dois parâmetros adimensionais  $V$  e  $\omega$ .

$$V(l,t) = \frac{T(l,t)}{T_{max}} \quad (4.29)$$

$$\omega = \frac{t_{1/2}}{t_c} \quad (4.30)$$

onde  $T_{max} = Q/\rho cl$  é o máximo de acréscimo de temperatura em  $x = l$  e  $t_c = l^2/\alpha\pi^2$ , chamado de tempo característico de difusão [32], é aproximadamente o tempo necessário para que o calor se propague através da amostra. Obtém-se então

$$V(l,t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2\omega). \quad (4.31)$$

A partir da Equação 4.31, traça-se o gráfico da Figura 4.1 pelo qual é possível obter o valor da difusividade térmica.

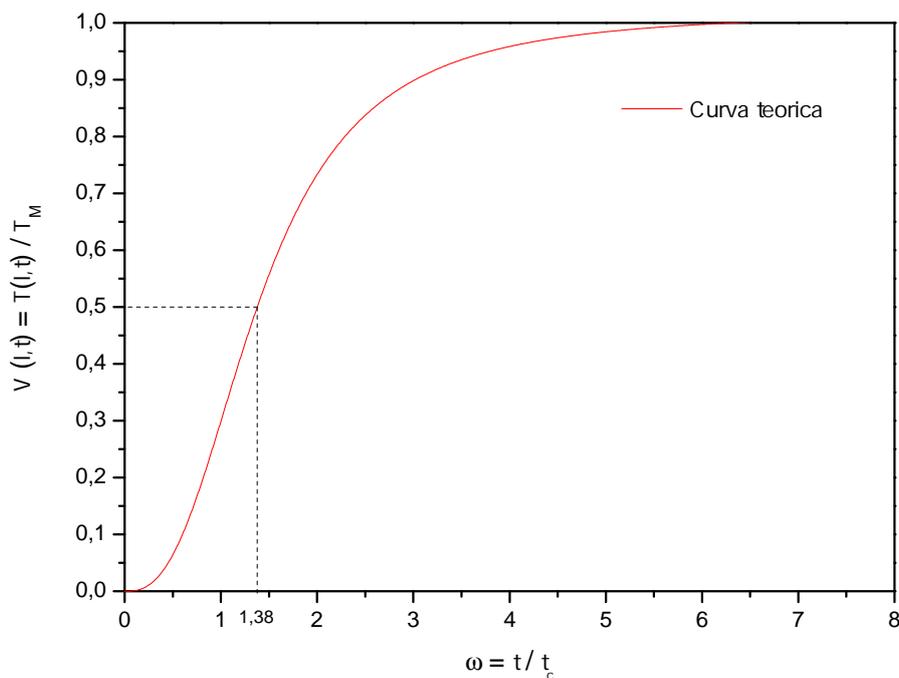


Figura 4.1: Aumento de temperatura na face oposta a aplicação do laser em função do tempo.

Para um tempo  $t_{1/2}$  (tempo de meia excursão), necessário para que o aumento de temperatura na face da amostra oposta a aplicação do feixe seja a metade do valor máximo, ou seja,  $V(l,x) = 0,5$ , encontra-se através da Figura 4.1 que  $t_{1/2}/t_c = 1,38$ . Sendo assim, a difusividade pode finalmente ser medida através do método do pulso de energia da seguinte forma:

$$\alpha_0 = \frac{1,38 l^2}{\pi^2 t_{1/2}}. \quad (4.32)$$

Portanto, o problema de se obter a difusividade do material é resolvido conhecendo-se as dimensões da amostra e também o tempo em que o aumento de temperatura seja metade do valor máximo, considerando o fato de que a difusividade térmica não varia nesse regime de temperatura. Esta última consideração pode ser feita sem maiores prejuízos desde que o aumento de temperatura causado pela aplicação do laser seja suficientemente pequeno para se considerar a condutividade térmica  $k$  constante.

### 4.5.3 Correções para o Método Flash

Como já visto, o modelo de Parker faz algumas considerações que tem como objetivo a simplificação do método a analítico [33]:

- A duração do pulso de energia é muito menor comparado ao tempo de difusão de calor, de forma que as perdas de calor possam ser desprezadas.
- A face frontal da amostra é uniformemente aquecida pelo pulso de energia.
- Ambos os contornos da amostra são termicamente isolados, ou seja, as faces paralelas da amostra são tratadas como adiabáticas.
- A amostra é uniforme e homogênea.
- A amostra é opaca (não transparente e não translúcido) para o pulso de luz e à radiação térmica.

Porém, tais aproximações podem gerar erros consideráveis nas medidas de difusividade, que de acordo com Taylor e Cape [34], podem ser maiores que 50%. Portanto, para obter medidas mais

precisas de difusividade térmica através da utilização do método flash é necessário fazer uso de algumas correções que levam em conta as perdas de calor que ocorrem durante a realização do experimento.

Segundo Watt [35], na condição em que as perdas de calor nas superfícies devem ser levadas em consideração, ambos os contornos  $x = 0$  e  $x = l$  não devem mais ser tratados como termicamente isolados, ou seja, as faces paralelas da amostra agora não são mais tratadas como adiabáticas. Desse modo, as condições de contorno agora são

$$\begin{aligned}\frac{\partial T}{\partial x} - h_1 &= 0 & \text{quando } x = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial x} + h_2 &= 0 & \text{quando } x = l\end{aligned}$$

onde  $h_1$  e  $h_2$  se referem ao coeficiente de transferência de calor superficial. Continua-se considerando que a temperatura inicial é dada por uma  $f(x)$  que descreve o pulso de energia incidindo sobre uma das faces, ou seja,

$$T(x,0) = f(x) \quad (0 < x < l).$$

Portanto, resolvendo a Equação de difusão de calor para as novas condições de contorno, de maneira similar ao método utilizado anteriormente, se obtém

$$T(l,t) = \frac{Q}{\rho c l} \sum_{n=1}^{\infty} Y_n(0) Y_n(a) \exp(-\beta_n^2 t/t_c) \quad (4.33)$$

onde

$$Y_n = \frac{2^{1/2}(\beta_n^2 + h_2^2)^{1/2} [\beta_n \cos(\beta_n x/l) + h_1 \sin(\beta_n x/l)]}{[(\beta_n^2 + h_1^2)(\beta_n^2 + h_2^2 + h_2) + h_1(\beta_n^2 + h_2^2)]^{1/2}}$$

e  $\beta_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) são as raízes positivas de

$$\tan \beta = \frac{\beta((h_1 - h_2))}{(\beta^2 - h_1 h_2)}.$$

A Equação 4.33 é a solução da Equação de condução de calor de um pulso de simetria axial para uma amostra cilíndrica com as condições superficiais independentes do tempo. Com a equação 4.33, correções para tempo de pulso finito e perdas de calor podem ser consideradas [36].

### Efeito de Tempo Finito de Pulso

Quando a duração do pulso de energia  $\tau$  é comparável ao tempo característico de difusão  $t_c$ , o pulso não pode ser considerado instantâneo. Neste caso a energia  $Q$  é entregue mais lentamente e o aumento da temperatura da amostra é retardado, o que faz com que o valor de  $t_{1/2}$  também aumente, diminuindo o valor obtido para a difusividade térmica. Este efeito é chamado de efeito de tempo finito de pulso. Segundo Taylor e Cape [34], quando o tempo de pulso  $\tau$  não é infinitesimal, ou seja, é comparável a  $t_c$ , o aumento de temperatura na face oposta à aplicação do laser é retardada e  $t_{1/2}$  será maior do que  $1,37t_c$  ( $t_{1/2} > 1,37t_c$ ). Já para um tempo de duração do pulso muito menor que o tempo característico de difusão, as perdas de calor devido ao efeito de tempo finito de pulso são insignificantes.

Cape e Lehman [32] estimaram o efeito de tempo finito de pulso tratando o pulso como uma onda quadrada simples de comprimento  $\tau$ . O pulso de calor pode então aproximado por

$$Q(t) = Q_0 [(\tau - t) / \tau^2] \quad \text{para } 0 \leq t \leq \tau \quad (4.34)$$

$$Q(t) = 0 \quad \text{para } t > \tau \quad (4.35)$$

onde  $Q_0$  representa a amplitude do pulso de calor. Dessa maneira, eles estimaram as correções na relação  $t_{1/2}/t_c = 1,37$  em função da relação  $\tau/t_c$ .

Heckman [36] propôs uma forma de correção nos valores de  $\alpha$  para problemas de pulso finito, através da Equação 4.33. Em seu trabalho, Grossi [37] fez simulações com pulso de energia do tipo onda quadrada, para  $\tau$  variável, mostrando a influência da duração do pulso no valor obtido para a difusividade térmica. Primeiramente, ele desconsiderou as perdas de calor pelas faces da amostra fazendo  $h_1 = h_2 = 0$  com o intuito de estudar apenas as correções relacionadas ao fato do pulso de energia não ser instantâneo. Portanto, a Equação 4.33 se torna

$$T(l,t) = \frac{Q}{\rho cl} \left[ 1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 t / t_c) \right]. \quad (4.36)$$

Soluções da Equação 4.36 podem ser obtidas através da equação

$$T(l,t) = \frac{Q}{c\rho l} \int_0^t F(t') G(t-t') dt' \quad (4.37)$$

onde  $G$  é a função de Green e  $F$  é a forma do pulso. Heckman [36] considera uma aproximação bastante adequada assumir a forma do pulso como triangular (Figura 4.2). Portanto, o pulso é dado por

$$F = \begin{cases} 0, & \text{se } t \leq 0, t \geq \tau, \\ F_0 t / (b\tau), & \text{se } 0 < t < b\tau, \\ F_0 (\tau - t) / (\tau - b\tau), & \text{se } b\tau < t < \tau. \end{cases}$$

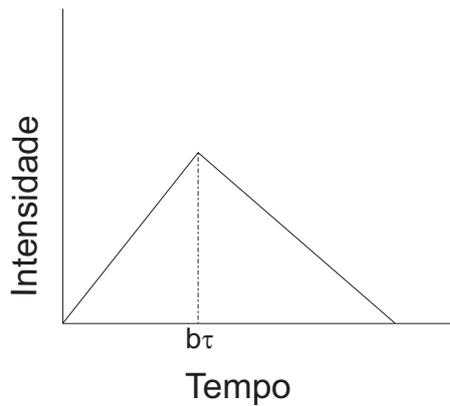


Figura 4.2: Formato do pulso triangular.

De acordo com a norma ASTM E 1461 - 01 [38], para pulsos triangulares como mostrado na Figura 4.2, a correção do valor da difusividade térmica  $\alpha$  pode ser obtido através da equação:

$$\alpha = \frac{K_1 L^2}{K_2 t_x - \tau} \quad (4.38)$$

onde  $t_x$  é o tempo para um aumento de  $x\%$  da temperatura e  $K_1$  e  $K_2$  são constantes de correção tabelados na norma ASTM E 1461 - 01 [38] e reproduzidos na Tabela 4.1 abaixo, sendo que  $b$  é o coeficiente associado a forma do pulso (Figura 4.2).

Tabela 4.1: Fatores de correção para a difusividade térmica  $\alpha$  para tempo finito de pulso.

$b$	$K_1$	$K_2$
0,15	0,34844	2,5106
0,28	0,31550	2,2730
0,29	0,31110	2,2454
0,30	0,30648	2,2375
0,50	0,27057	1,9496

# Capítulo 5

## PREPARAÇÃO E SÍNTESE DAS AMOSTRAS

### 5.1 Sinterização

As três amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas através de uma reação de estado sólido, misturando  $1/2$  mol de  $Y_2O_3$ , 2 moles de  $BaCO_3$  e 3 moles de  $CuO$  em forma de pó em um almofariz de ágata. Em seguida, os pós resultantes da mistura foram compactados utilizando um pastilhador cilíndrico. As três amostras foram compactadas de forma idêntica, na qual foram submetidas a uma pressão uniaxial de 0,50 ton, durante um minuto. Logo após, aumentando para 0,75 ton, por um minuto. Por fim, 1,00 ton, por mais um minuto.

O diâmetro  $D$  e a espessura  $l$  de cada uma das pastilhas resultantes do processo de compactação estão dispostos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Espessura  $l$  das amostras utilizadas nas medidas de difusividade térmica.

Amostra	Diâmetro $D$ (mm)	Espessura $l$ (mm)
A	$8,00 \pm 0,05$	$1,55 \pm 0,05$
B	$8,00 \pm 0,05$	$1,55 \pm 0,05$
C	$8,00 \pm 0,05$	$1,55 \pm 0,05$

Após a compactação, as três amostras, agora na forma de pastilha cilíndrica, foram tratadas termicamente por 24 horas. Foram usados tratamentos térmicos diferentes em cada uma das três amostras. Portanto, a partir deste ponto, para a diferenciação, elas passam a ser rotuladas como amostras A, B e C.

A amostra A passou por um tratamento térmico a 970°C. A amostra B passou por um tratamento térmico a 950°C. A terceira amostra amostra C também passou por apenas um tratamento térmico, porém a 970°C. As três amostras foram então resfriadas lentamente até a temperatura ambiente em uma razão de descida de aproximadamente 48°C por hora .

Tabela 5.2: Descrição do tratamento térmico de homogeneização das amostras supercondutoras.

<b>Tratamento Térmico</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>	<b>Resfriamento</b>
A	970°C	24 h	48°C/h
B	950°C	24 h	48°C/h
C	970°C	24 h	48°C/h

## 5.2 Oxigenação

Após os tratamentos térmicos descritos na Seção 5.1, a amostra A passou por cinco tratamentos térmicos sob fluxo de 0,108 m<sup>3</sup>/s de O<sub>2</sub>. Estes cinco tratamentos térmicos sob fluxo de gás foram realizados sob temperatura de 400°C, durante 24 horas, e mais 20 horas de resfriamento. Após cada tratamento, a amostra era pulverizada e compactada para antes do próximo tratamento. As amostras B e C não foram submetidas a este processo de oxigenação.

Tabela 5.3: Descrição dos tratamentos térmicos de oxigenação das amostras supercondutoras.

<b>Oxigenação</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo</b>	<b>Fluxo de O<sub>2</sub></b>	<b>Resfriamento</b>
A	400°C	24 h	0,108 m <sup>3</sup> /s	20°C/h
B	—	—	—	—
C	—	—	—	—

## Capítulo 6

# CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 6.1 Difração de Raios X

Um dos primeiros critérios para a averiguação da qualidade de uma amostra de YBaCuO é a análise de Raios X. O procedimento adotado aqui foi para avaliar a(s) fase(s) presente(s) em cada amostra e comparar o difratograma de raios X com uma base de dados cristalográficos.

#### 6.1.1 Aparato Experimental

Os difratogramas de raios X foram feitos em um aparelho de marca Rigaku, modelo 4053A3, cuja radiação é  $\text{CuK}\alpha$  e  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . As amostras foram maceradas em almofariz de ágata e peneiradas com granometria de  $100 \mu\text{m}$ .

#### 6.1.2 Resultados

Na Figura 6.1 é apresentado o difratograma de raios X para a amostra A destacando as fases encontradas.

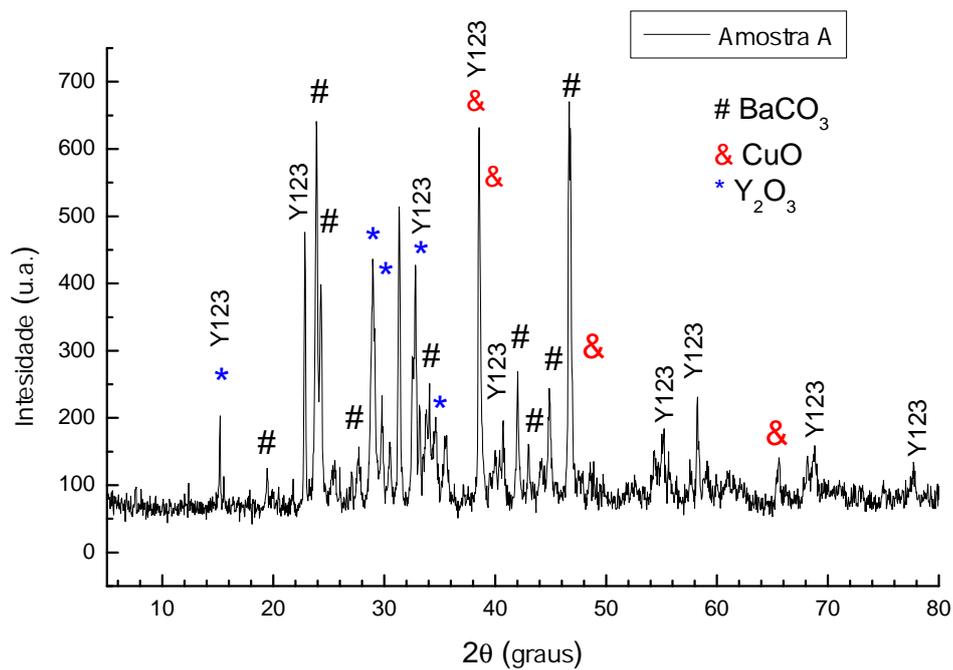


Figura 6.1: Difratoograma de raios X para a amostra A mostrando as principais fases encontradas: (#) representa BaCuO<sub>2+δ</sub>, (&) representa CuO, (\*) representa Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y123 representa YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

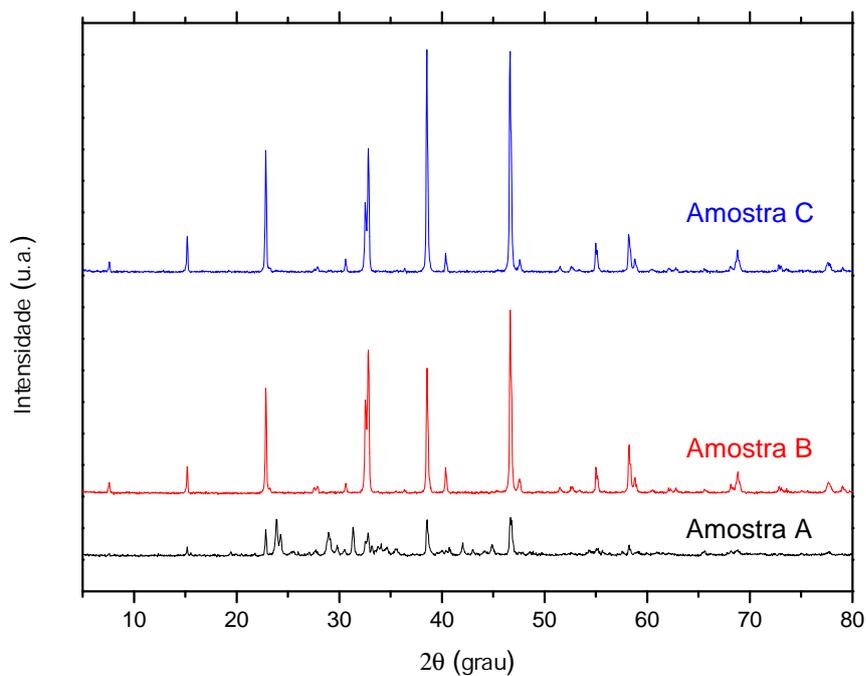


Figura 6.2: Difratoograma de raios X das amostras A, B e C.

A identificação das fases presentes em cada pico de difração foi feita pela comparação dos ângulos e intensidades dos espectros experimentais com a base de dados do programa PCPDF-Win 2.1 (*Powder Diffraction File* - 1996) [39]. As fichas PDF utilizadas foram as seguintes:

1. Ficha 410067 para identificar a composição  $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ ;
2. Ficha 430545 para identificar a composição  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ;
3. Ficha 440399 para identificar a composição  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;
4. Ficha 450937 para identificar a composição  $\text{CuO}$ ;
5. Ficha 451471 para identificar a composição  $\text{BaCO}_3$ .

Para as fases identificadas nos difratogramas da Figura 6.1, pode-se observar que amostra A praticamente não apresentou a fase supercondutora, sendo a maioria dos picos relacionados com  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$ . Por outro lado, os resultados para as amostras B e C indicam que a fase principal é  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e que os difratogramas são semelhantes com exceção da intensidade do pico de reflexão em  $38,5^\circ$ , conforme se observa na Figura 6.2. Este pico está também relacionado com resíduo de  $\text{CuO}$ .

## 6.2 Susceptibilidade Magnética

As amostras foram submetidas à medida de suscetibilidade magnética ac ( $\chi_{ac}$ ). Medidas de suscetibilidade ac são de enorme utilidade na caracterização de materiais supercondutores, uma vez que podem ser obtidas informações sobre a microestrutura e homogeneidade da amostra, assim como características intrínsecas como densidade de corrente crítica, profundidade de penetração ac, entre outras [40].

Segundo a definição de Thomson [41] a susceptibilidade magnética de uma substância isotrópica é definida como a intensidade da magnetização adquirida por uma barra fina e infinita desta substância, quando colocada axialmente em um campo uniforme de força magnética unitária. Ou seja, a susceptibilidade magnética, relaciona a resposta do meio ao campo externo aplicado.

### 6.2.1 Aparato Experimental

As curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura foram obtidas através do aparato experimental esquematizado na Figura 6.3. Ao porta amostra foi conectado um termopar. O *Lock in Amplifier* utilizado foi da marca Princeton Applied Research, modelo 5210 EG&G. A voltagem foi obtida com um nanovoltímetro da marca Kethley modelo 196.

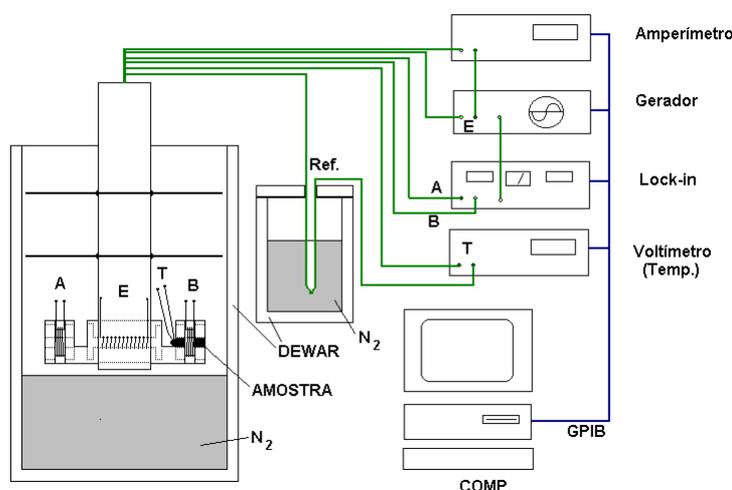


Figura 6.3: Aparato experimental para as medidas de susceptibilidade magnética ac. As bobinas secundárias indicadas pelas letras A e B estão em série e com sentido de enrolamento invertido uma em relação a outra [19].

O sistema de medida consiste de uma bobina primária que envolve duas secundárias (A e B) para captação do sinal-resposta induzido pela amostra. As bobinas secundárias estão em série e com sentido de enrolamento invertido uma em relação a outra e conectadas ao *Lock in Amplifier*. O suporte da bobina é feito de araldite, sendo material não magnético e com baixo coeficiente de dilatação térmica. Estas propriedades são importantes para que os fios da bobina não se rompam quando submetidos a variação de temperatura de 77 a 300 K.

Para fins de comparação, as medidas foram realizadas com campo magnético aplicado ( $H_a = 5 \text{ A/m}$ ) utilizando frequências iguais ( $\nu = 4,23 \text{ kHz}$ ) para todas as amostras. Todas as amostras foram pulverizadas e peneiradas em atmosfera inerte com o objetivo de não contaminar o composto com  $\text{CO}_2$  e umidade. O diâmetro médio da partícula obtido foi de  $38 \mu\text{m}$ .

## 6.2.2 Resultados

A amostra A não apresentou transição supercondutora, o que vem corroborar com o resultado de difração de raios X, onde a fase supercondutora era parte pequena do volume da amostra. Ou seja, o procedimento de síntese deste trabalho não forneceu a formação do composto supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

As medidas de susceptibilidade magnética ac das amostras B e C são apresentados na Figura 6.4. Observa-se uma variação da intensidade de blindagem magnética das amostras que pode ser explicada considerando-se que a blindagem magnética depende da passagem da corrente pelas junções e da área de circuitação. Como pode ser observado na Figura 6.4, a amostra C apresenta a melhor blindagem magnética.

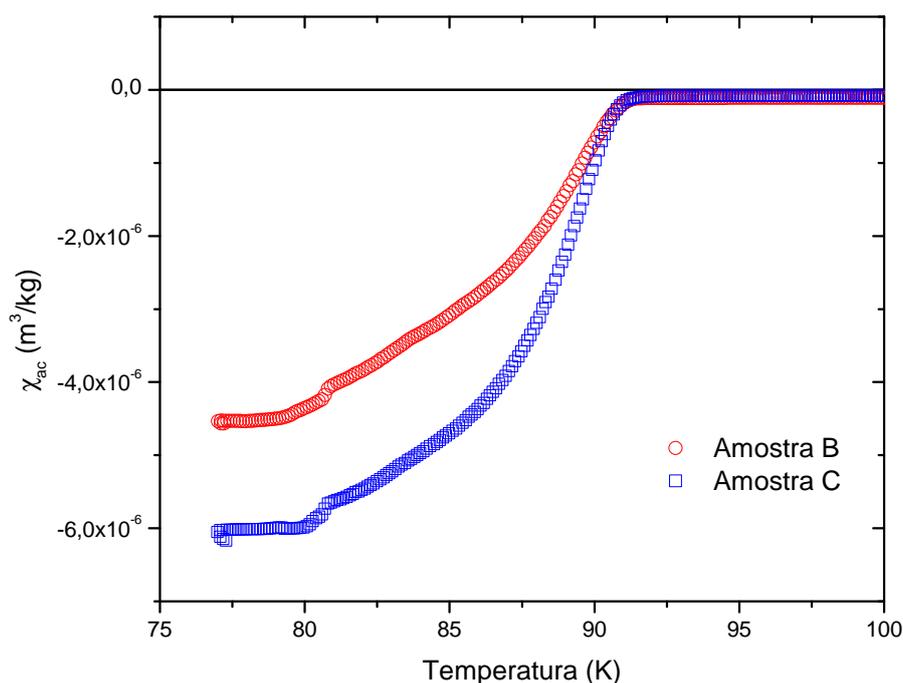


Figura 6.4: Medida de susceptibilidade ac das amostras A, B e C com campo magnético  $H_a = 5 \text{ A/m}$  e  $\nu = 4,23 \text{ kHz}$ .

Os valores da temperatura crítica  $T_c$  foram definidos pela intersecção da primeira derivada da curva de  $\chi_{ac}$  com a reta que descreve o comportamento linear no estado normal. As medidas da  $T_c$  à pressão ambiente para cada amostra encontram-se dispostas na Tabela 6.1.

Pode-se destacar a que diferença na blindagem magnética em 77 K pode estar relacionada com o tamanho de grão de cada amostra. Assim, com finalidade de checar esta informação na próxima seção, as amostras serão caracterizados por microscopia eletrônica de varredura.

Tabela 6.1: Valores de  $T_c$  obtidos para as amostras A, B e C através intersecção da primeira derivada da curva de  $\chi_{ac}$  com a reta que descreve o comportamento linear no estado normal.

Amostra	$T_c$ (K)
A	Não supercondutor
B	91,8
C	91,3

### 6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra. A suas principais utilidades são a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas e a aparência tridimensional.

O MEV convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo.

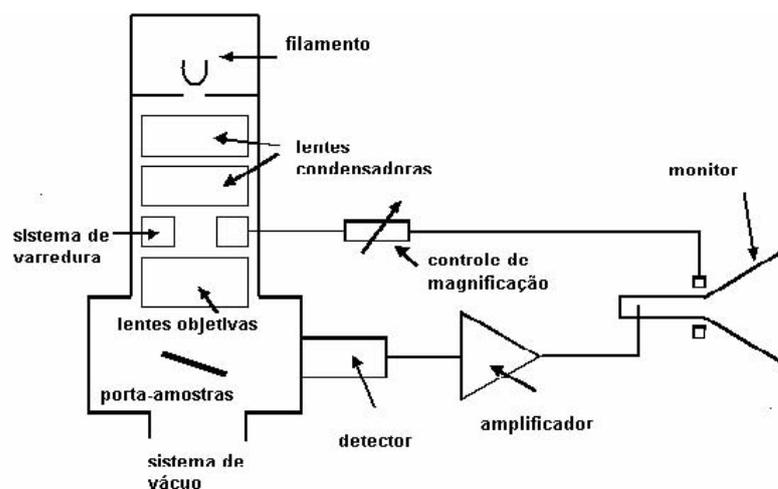


Figura 6.5: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV [42].

Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, enquanto os microscópios ópticos convencionais são limitados a um aumento máximo de 2000 vezes [42]. Os parâmetros que mais influenciam na resolução da imagem em um MEV são a tensão de aceleração dos elétrons e corrente da sonda. O equipamento utilizado possui feixe eletrônico de energia de 20 keV e sonda com uma corrente da ordem de 25  $\mu A$ .

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Sendo assim, ela pode apresentar diferentes características, já que diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ( $< 50$  eV), e formarão imagens com alta resolução (3 – 5 nm).

Imagens formadas predominantemente por elétrons secundários (SE – *secondary electron*) são as que possibilitam maior resolução em MEV e podem revelar detalhes finos da superfície da amostra. São produzidos como resultado de interações entre os elétrons energéticos do feixe e elétrons de condução fracamente ligados ao sólido, levando à ejeção de elétrons da banda de condução.

Os elétrons retroespalhados (BSE – *backscattering electron*) são produzidos por espalhamento elástico na superfície do material. Estes elétrons, após numerosas colisões, modificam sua trajetória e saem do material com sua energia inalterada. O feixe formado se move em linha reta e, sendo assim, não podem revelar detalhes de qualquer parte da amostra que não esteja na direção do detector. Portanto, não são adequados para análise topográfica. Entretanto, a emissão desse tipo de elétrons é fortemente dependente do número atômico dos elementos da amostra, possibilitando diferentes contrastes em regiões de diferentes composições químicas.

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios x característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios x.

A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética  $\nu$  pela relação  $E = h \cdot \nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios x atingem o detector dessa radiação quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe, possibilitando traçar um histograma da energia dos fótons (keV) pelo número de fótons recebidos (contagens). Através de um banco de dados contendo os histogramas de cada elemento, interpreta-se os espectros obtidos. Através da microanálise de raios-X pode-se avaliar a superfície dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a raia, determinando as porcentagens dos elementos.

### 6.3.1 Aparato Experimental

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizadas nesse trabalho foram obtidas em um microscópio eletrônico ZEISS EVO 40, do Laboratório de Análise de Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.

### 6.3.2 Resultados

#### MEV

As micrografias tomadas a partir do sinal de elétrons secundários (SE – *secondary electron*) que estão dispostas nas Figuras 6.7, 6.8, 6.9 são, respectivamente, as imagens de MEV das amostras A, B e C.

Uma análise visual destas imagens indica que as amostras devem possuir tamanho de grão diferentes. Além disso, a amostra A apresentou maior quantidade de poros, que indicou que a fase supercondutora não se formou. Esta hipótese será testada também pelo espectro de EDS.



Figura 6.6: Microscópio eletrônico ZEISS EVO 40, do Laboratório de Análise de Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.

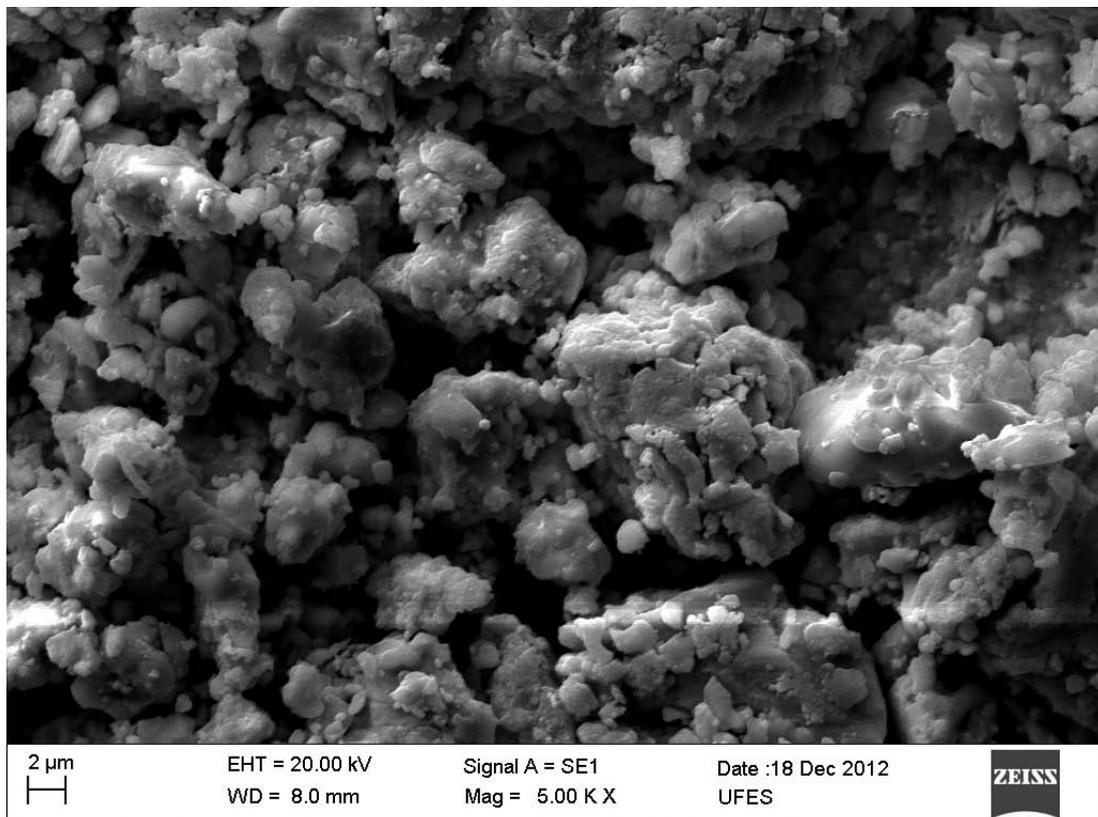


Figura 6.7: Imagem de micrografia da amostra A.

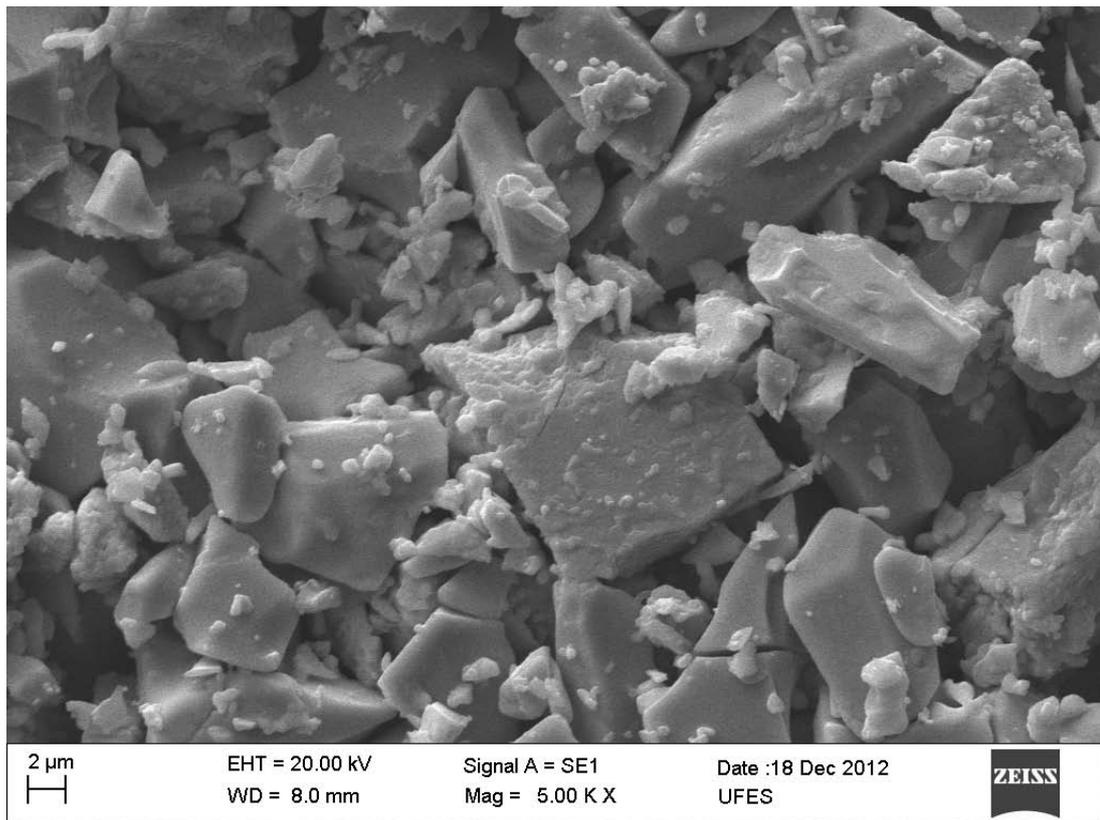


Figura 6.8: Imagem de micrografia da amostra B.

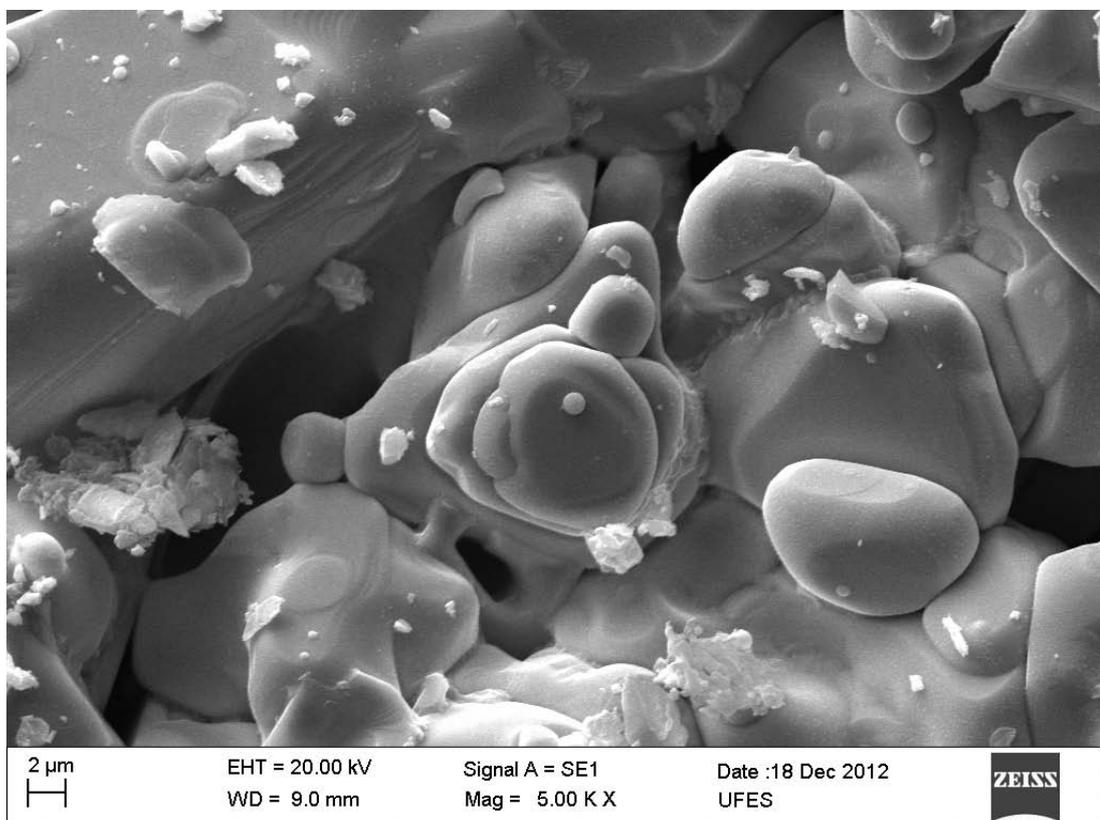


Figura 6.9: Imagem de micrografia da amostra C.

### Tamanho Médio das Junções

Uma análise quantitativa sobre os tamanhos médios das junções dos grãos foi realizada, para cada uma das amostras, baseando-se nas imagens de MEV. Isso possibilitou avaliar as dimensões das junções dos grãos. Os resultados obtidos foram dispostos em histogramas e analisados com auxílio de uma função de densidade da distribuição gama [43].

$$f(x) = \begin{cases} \frac{\lambda^\eta}{\Gamma(\eta)} x^{\eta-1} \exp(-\lambda x) & \text{se } x \geq 0 \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (6.1)$$

onde  $\Gamma(\eta)$  é conhecida como função gama dada por

$$\Gamma(\eta) = \begin{cases} \int_0^\infty u^{\eta-1} \exp(-u) du & \eta \in \mathbb{R} \\ (\eta - 1)! & \eta \in \mathbb{Z}. \end{cases} \quad (6.2)$$

Como a distribuição gama é unilateral, frequentemente ela é utilizada em modelos que descrevem quantidades físicas que somente tomam valores positivos, onde os parâmetros  $\lambda$  e  $\eta$  (supõem-se ambos positivos) estão associados à função de densidade da distribuição gama e determinam, respectivamente, a escala da distribuição e a forma da distribuição. Portanto, a função de distribuição gama é adequada para determinar as dimensões médias das junções entre grãos, pois estas só existem se possuírem um valor inicial real positivo e diferente de zero.

Os parâmetro  $\eta$  e  $\lambda$  podem ser utilizados para o cálculo da média  $\mu$  e o desvio padrão  $\sigma$  da distribuição:

$$\mu = \frac{\eta}{\lambda} \quad (6.3)$$

$$\sigma_p = \sqrt{\frac{\eta}{\lambda^2}} \quad (6.4)$$

Para obtenção das distribuições estatísticas dos tamanhos das junções das amostras através das suas respectivas imagens de MEV, foram feitas medidas dos diversos segmentos de reta que caracterizam uma junção entre 2 ou mais grãos. As análises visuais foram feitas usando o software de edição de imagem CorelDRAW(R) Graphics Suite X6 [44] possibilitando uma alta precisão nas medidas de contorno de grão, conforme visto na Figura 6.10, o que gerou uma

incerteza da medição  $\sigma_s = 0,005$ . Com isso, observando as micrografias, onde consta a escala das imagens de MEV, foi possível obter o fator de conversão dos valores obtidos (em mm) para a ordem de grandeza real (em  $\mu\text{m}$ ).

Para evitar um número relativamente alto de erros sistemáticos nas medidas, provenientes da imagiamento, ilusão de ótica, ou até mesmo do cansaço do medidor, cada imagem foi contada por 4 pessoas distintas. Na Figura 6.10 é mostrado um exemplo de contagem dos segmentos de retas que caracterizam as junções. O uso do software de imagem CoreIDRAW(R) Graphics Suite X6 [44] para obtenção do tamanho de cada junção é apenas uma implementação no método convencional baseado na contagem direta usando as fotocópias de imagens de MEV.

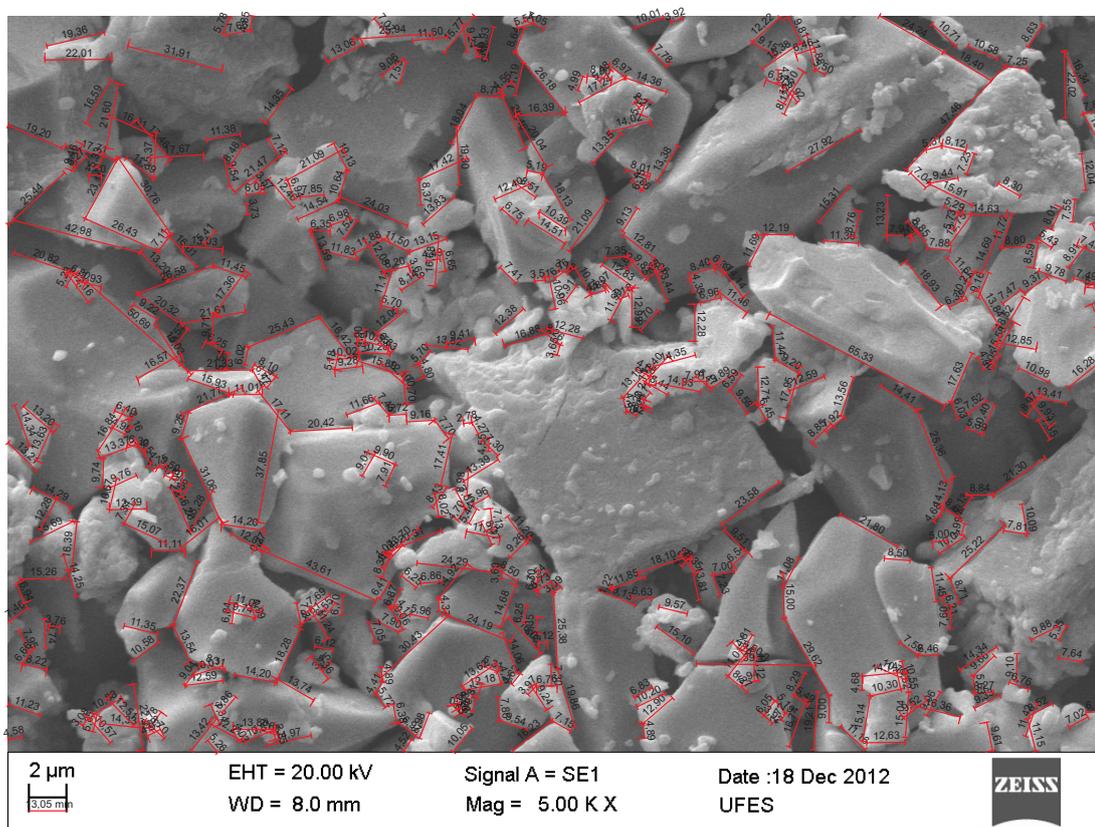


Figura 6.10: Imagem de micrografia da amostra C como exemplo de contagem dos segmentos de retas que caracterizam as junções.

As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 representam, respectivamente, os histogramas que estão associados às imagens de MEV das amostras A, B e C.

Utilizando o programa Wolfram Mathematica 9 [45] foi possível obter os parâmetros  $\eta$  e  $\lambda$  ajustados aos os dados do histograma de cada uma das amostras. Dessa maneira, foi calculado

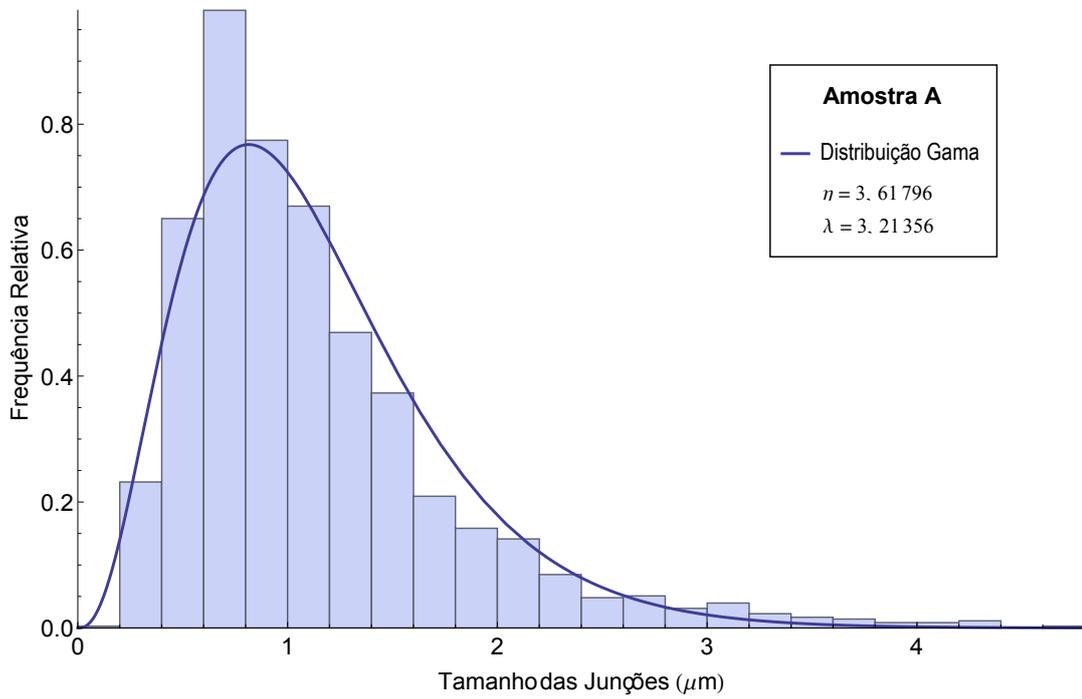


Figura 6.11: Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra A.

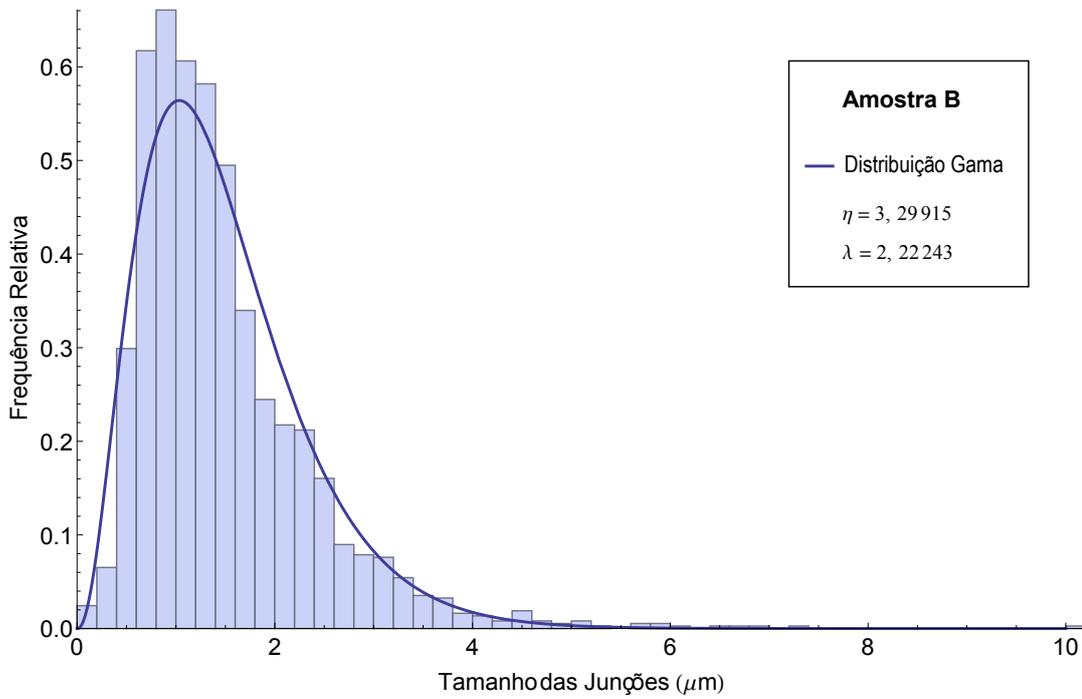


Figura 6.12: Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra B.

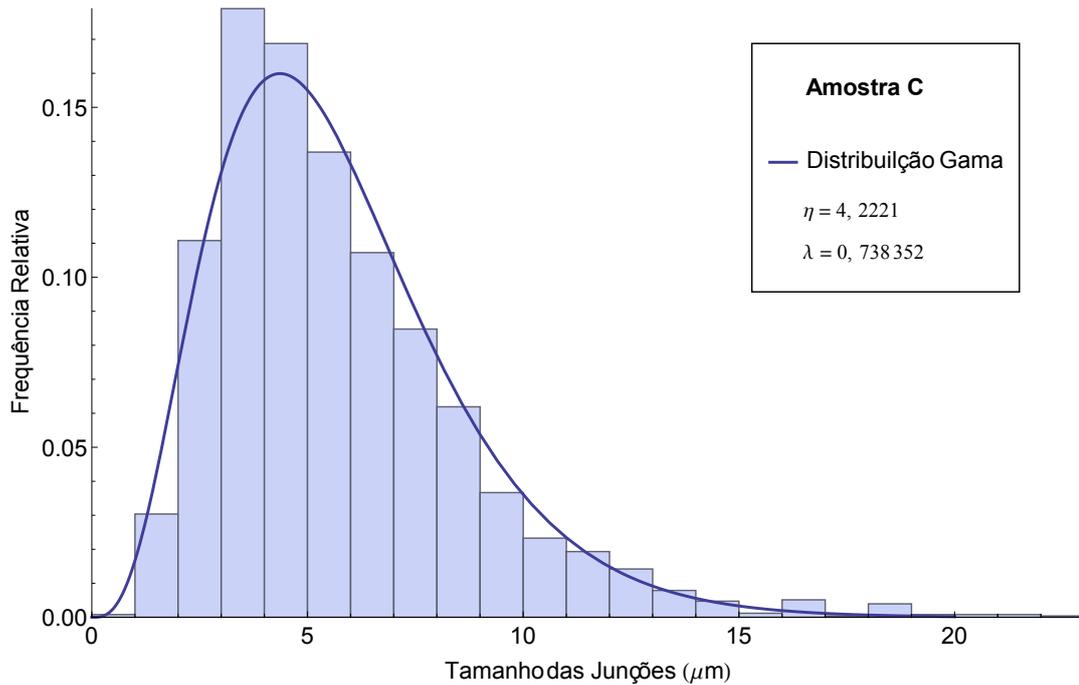


Figura 6.13: Histograma do tamanho médio das junções entre os grãos para a amostra C.

também o tamanho médio das junções  $\mu$  para as amostras A, B e C. O código elaborado para aquisição desses dados encontra-se no apêndice B.

A incerteza da média  $\sigma$  é dada por

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sigma_p^2}{N} + \sigma_s^2} \quad (6.5)$$

onde  $\sigma_p$  é o desvio padrão,  $\sigma_s$  é a incerteza de medição e  $N$  é o número de medidas [46]. Tanto os parâmetros  $\eta$  e  $\lambda$ , quanto o tamanho médio das junções  $\mu$  e sua incerteza  $\sigma$  estão dispostos na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Parâmetros da distribuição gama obtidos através dos dados de cada histograma, bem como os valores dos tamanhos médios das junções  $\mu$  e suas incertezas  $\sigma(\mu\text{m})$ .

Amostra	$\eta$	$\lambda$	$\mu$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )
A	3,62	3,21	1,13	$\pm 0,01$
B	3,30	2,22	1,48	$\pm 0,02$
C	4,22	0,74	5,72	$\pm 0,06$

Conforme os dados dispostos na Tabela 6.2, o parâmetro  $\lambda$  tem menor valor para a amostra C. Como  $\lambda$  é um parâmetro de escala (número de eventos), para aquela amostra o número de ocorrência de junções diminuiu, então, as dimensões médias dos grãos são maiores.

É importante ressaltar que maior tamanho de grão implica diretamente em maior corrente de blindagem magnética. Assim, este resultado justifica porque a amostra C apresentou intensidade de blindagem magnética maior quando comparado à amostra B. Pode-se destacar também que a diferença nos tamanhos de grão estão diretamente relacionados com as propriedades de transporte: a amostra com maior tamanho de grão apresenta menor resistência ao transporte de energia térmica.

## EDS

Através de análises de espectroscopias de raios X por dispersão de energia (EDS) foi possível analisar o centros dos grãos e a bordas dos grãos, que indicaram a estequiometria dos elementos *Y*, *Ba* e *Cu* presente nas três amostras. Os resultados da análise estão dispostos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Composição do centro e do contorno grão obtida por medidas de EDS.

<b>Amostra</b>	<b>Centro do grão</b>	<b>Borda do grão</b>
A	$Y_{0,93}Ba_{4,05}Cu_{4,14}O_{2,63}$	$Y_{0,55}Ba_{4,45}Cu_{3,90}O_{2,86}$
B	$Y_{1,71}Ba_{1,54}Cu_{2,72}O_{1,56}$	$Y_{0,86}Ba_{2,37}Cu_{3,05}O_{1,22}$
C	$Y_{1,66}Ba_{1,63}Cu_{2,51}O_{1,57}$	$Y_{0,78}Ba_{2,73}Cu_{2,97}O_{0,88}$

Nota-se que os valores obtidos para o oxigênio são mais baixos que o esperado. Isso ocorre por ser o Oxigênio um elemento de baixo número atômico, emitindo na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes.

## 6.4 Difusividade Térmica

### 6.4.1 Arranjo Experimental

O arranjo experimental utilizado na medida da difusividade térmica encontra-se montado no Laboratório de Altas Pressões - PRESLAB, do grupo de Física Aplicada da Universidade Federal do Espírito Santo e está esquematizado na Figura 6.14.

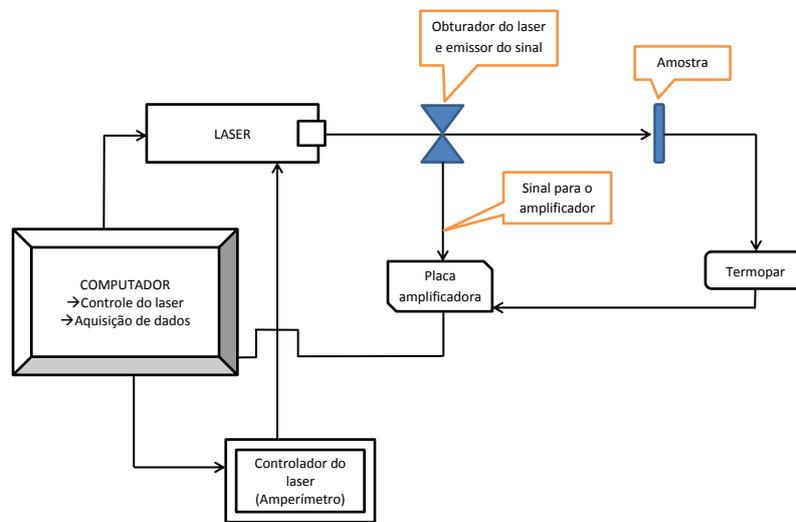


Figura 6.14: Arranjo experimental utilizado na medida de difusividade das amostras de YBaCuO.

- **LASER:** é de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e perfil gaussiano. É responsável pela emissão do pulso de energia sobre a superfície da amostra. Possui comprimento de onda igual a  $10^{-6}$  m de intensidade  $10\sqrt{2}$  W/m<sup>2</sup> e diâmetro igual 2 mm. Segundo as especificações do laser, o pulso é de formato triangular e o parâmetro b da Figura 4.2 é 0,15.
- **TERMOPAR:** é usado para medir a temperatura da amostra, e é do tipo J cujo intervalo de temperatura é de 0°C a 480°C.
- **PLACA AMPLIFICADORA:** é responsável por amplificar o sinal vindo do termopar e enviá-lo ao programa de aquisição de dados. Modelo BD T422. Possui relação de amplificação 1/1000. O sinal é convertido por um conversor modelo PCI 711 AD 8 bits que trabalha com uma variação de tensão de  $\pm 5$  V. O programa utilizado para aquisição de dados é o DIFU3A, elaborado pelo grupo de Física Aplicada da Ufes da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. O código do programa DIFU3A encontra-se descrito no apêndice A.

Quando o laser dispara, um sinal elétrico é emitido de maneira sincronizada com o acionamento do obturador iniciando a contagem de tempo do computador. Simultaneamente, a temperatura é

medida através da *f.e.m.* termicamente induzida no termopar, que é registrada pelo computador.

### 6.4.2 Resultados

Foram realizadas uma série de medidas de difusividade térmica para as amostras B e C, e os valores que serão apresentados são compostos pela média aritmética do total de medidas daquela amostra.

A seguir, encontram-se os gráficos com os transientes de temperatura obtidos para apenas uma medida da difusividade térmica das amostras B e C, de onde é possível obter  $t_{1/2}$ . Os gráficos das demais medidas realizadas nestas mesmas amostras serão omitidos, porém seus dados serão utilizados na composição da média. Vale salientar que as barras de erro de cada ponto foram produzidas pelo ruído do amplificador utilizado.

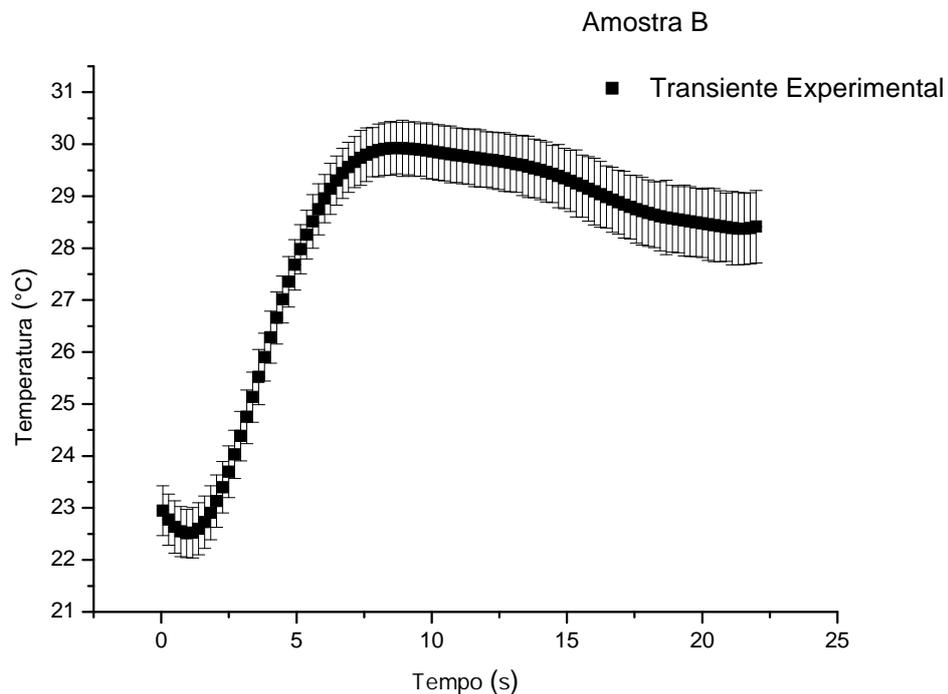


Figura 6.15: Elevação de temperatura em função do tempo (após ter sido disparado o laser) para a amostra B.

Os valores da difusividade térmica  $\alpha_0$  obtidos para as três amostras pela Equação 4.32, seguem mostrados na Tabela 6.4. Já os valores da difusividade térmica  $\alpha$  obtidos para as três amos-

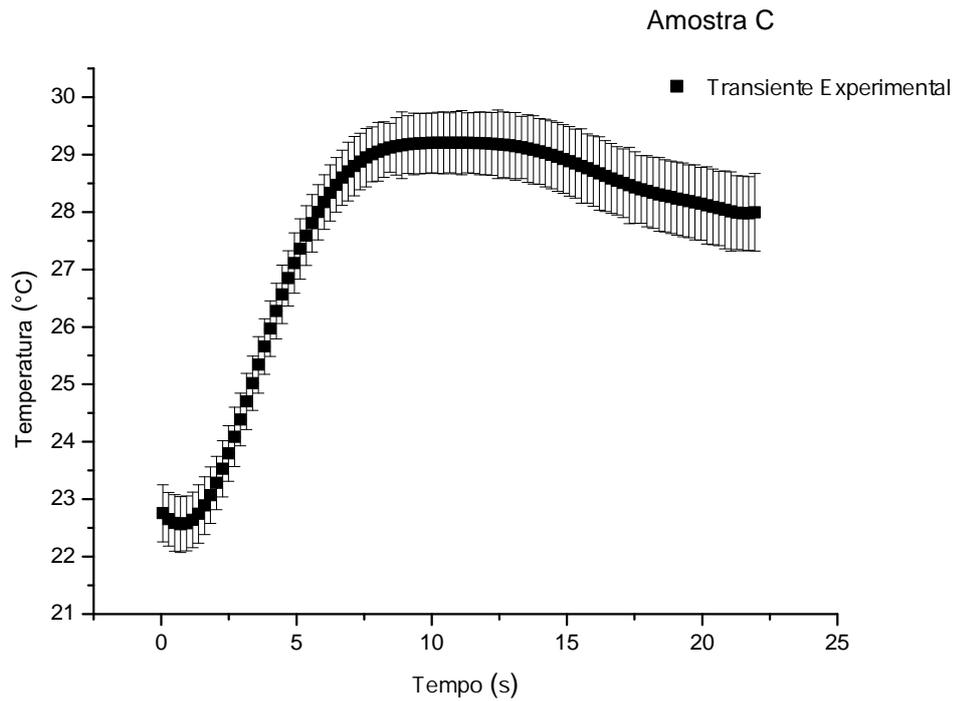


Figura 6.16: Elevação de temperatura em função do tempo (após ter sido disparado o laser) para a amostra C.

tras pela Equação 4.38, ou seja, com correção para o efeito de tempo finito de pulso, seguem mostrados na Tabela 6.5.

Tabela 6.4: Valores obtidos da difusividade térmica  $\alpha_0$  para as três amostras de YBaCuO.

Amostra	$\alpha_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	Incerteza Relativa
A	não calculado	não calculado
B	$(7,1 \pm 0,6) \times 10^{-04}$	8,4 %
C	$(8,4 \pm 0,6) \times 10^{-04}$	7,1 %

A incerteza apresentada é o resultado da combinação das incertezas de todas as grandezas de entrada, que neste caso, são independentes (não correlacionadas) umas com as outras [46]. Neste caso, usa-se a incerteza combinada de fontes de entrada não correlacionadas definida pela Equação 6.6.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right]^2}. \quad (6.6)$$

Para os valores da difusividade térmica obtidos para as três amostras pela Equação 4.38, as grandezas de entrada são a espessura  $l$  da amostra e o tempo de meia excursão  $t_{1/2}$ . Para os

valores da difusividade térmica obtidos para as três amostras pela Equação 4.32, as grandezas de entrada são a espessura  $l$  da amostra e o tempo de meia excursão  $t_{1/2}$  e o tempo de duração do laser  $\tau$ .

Tabela 6.5: Valores obtidos da difusividade térmica  $\alpha$  para as três amostras de YBaCuO com correção para o efeito de tempo finito de pulso.

<b>Amostra</b>	<b><math>\alpha</math> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Incerteza Relativa</b>
A	não calculado	não calculado
B	$(0,9 \pm 0,2) \times 10^{-03}$	22,2 %
C	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-03}$	30,0 %

Na tabela 6.6 foram reunidos os valores obtidos para o tamanho médio das junções  $\mu$ , as difusividades térmicas  $\alpha_0$  (sem correção) e  $\alpha$  (com correção de tempo finito de pulso) para as três amostras de YBaCuO.

Tabela 6.6: Comparação entre os valores obtidos de tamanho médio das junções  $\mu$ , difusividade térmica  $\alpha_0$  e  $\alpha$  (com correção de tempo finito de pulso) para as três amostras de YBaCuO.

<b>Amostra</b>	<b><math>\mu</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>\alpha_0</math> (cm<sup>2</sup>/s)</b>	<b><math>\alpha</math> (cm<sup>2</sup>/s)</b>
A	$1,13 \pm 0,01$	não calculado	não calculado
B	$1,48 \pm 0,02$	$(7,1 \pm 0,6) \times 10^{-04}$	$(0,9 \pm 0,2) \times 10^{-03}$
C	$5,72 \pm 0,06$	$(8,4 \pm 0,6) \times 10^{-04}$	$(1,0 \pm 0,3) \times 10^{-03}$

## Capítulo 7

# CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

### 7.1 Conclusões

Foram preparadas três amostras através de uma reação de estado sólido, misturando 1/2 mol de  $Y_2O_3$ , 2 moles de  $BaCO_3$  e 3 moles de  $CuO$  em forma de pó em um almofariz de ágata. As três amostras foram compactadas e tratadas termicamente.

Da difração de raios X, conclui-se que a amostra A o processo de homogeneização da amostra não apresentou o resultado esperado, pois nessa amostra a fase supercondutora não se estabeleceu. Já para as amostras B e C, os resultados indicaram como principal fase o supercondutor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

As medidas de susceptibilidade magnética confirmaram a não existência de uma transição supercondutora na amostra A. Por outro lado, as amostras B e C apresentaram temperatura crítica iguais a 91,8 K e 91,3 K, respectivamente. Além disso, nota-se que em 77 K a amostra C apresentou maior blindagem magnética do que a amostra B.

Uma análise estatística dos MEV's revelou que a amostra C possui maior tamanho médio das junções em relação as amostras A e B. Este resultado justifica a diferença na blindagem mag-

nética encontrada para as amostras B e C, onde a amostras C maior blindagem magnética.

Através das análises de EDS, obteve-se as possíveis concentrações de íons nas amostras. No caso da amostra A, novamente o resultado confirmou que a fase supercondutora não se estabeleceu.

Medidas de difusividade térmica sem correção (Equação 4.32) indicaram que a difusividade térmica para a amostra C é maior quando comparada com a amostra B, o que era de se esperar já que a amostra C possui maior tamanho de grão, o que representa uma menor resistência ao transporte de energia térmica.

Para as medidas de difusividade térmica com correção de tempo finito de pulso (Equação 4.38), os valores para as amostras B e C são similares. Porém, nota-se que os valores de incerteza das medidas de difusividade térmica são elevados (Tabela 6.5), o que pode ser associado a quantidade de ruído produzido pelo amplificador utilizado e a falta de precisão na medida do tempo de pulso.

Análises revelaram que os fatores de maior contribuição para valores de incerteza elevados são o ruído produzido pelo amplificador utilizado e o tempo de duração do laser  $\tau$ . Alguns trabalhos sugerem a utilização de pulso na ordem de  $1 \mu\text{s}$  para se obter uma precisão de 1% [34].

Portanto, é necessário eliminar o ruído produzido pelo amplificador e obter um tempo menor de duração do pulso para que os valores de difusividade térmica possam ser mais precisos. Para isso, se faz necessário melhorias no aparato experimental.

## 7.2 Trabalhos Futuros

Tem-se, como propostas de continuidade deste trabalho, as seguintes atividades:

- Otimizar o aparato experimental, com o objetivo de eliminar o ruído gerado pela interface computador-amplificador.

- Melhorar o sistema de obturação do laser de maneira a obter tempos de pulso da ordem de 1 microssegundo, diminuindo assim as incertezas.
- Fazer novos testes de difusividade com as mesmas e novas amostras com tamanhos de grãos distintos, para aumentar a estatística dos dados.
- Testar a teoria de percolação para explicar a relação entre os valores do tamanho das junções e da difusividade térmica.

## Referências Bibliográficas

- [1] ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure metals, etc. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. **Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden**, v. 124c, p. 818–821, 1911.
- [2] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. **Die Naturwissenschaften**, v. 21, n. 44, p. 787–788, nov. 1933. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01504252>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [3] LONDON, F.; LONDON, H. The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 149, n. 866, p. 71–88, mar. 1935. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1935.0048>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [4] GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the Theory of Superconductivity. **Zh. Eksp. Teor. Fiz.**, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, v. 1064, p. 1064–1082, 1950. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-540-68008-6>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [5] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, v. 108, n. 5, p. 1175–1204, dez. 1957. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [6] JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunneling. **Physics Letters**, v. 1, n. 7, p. 251–253, jul. 1962. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0031916362913690>>. Acesso em: 27 fev. 2014.

- [7] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Physica B: Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189–193, jun. 1986. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01303701>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [8] WU, M. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 9, p. 908–910, mar. 1987. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.908>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [9] SCHILLING, A. et al. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system. **Nature**, v. 363, n. 6424, p. 56–58, maio 1993. Disponível em: <<http://www.nature.com/doifinder/10.1038/363056a0>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [10] GAO, L. et al. Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m=1, 2,$  and 3) under quasihydrostatic pressures. **Physical Review B**, v. 50, n. 6, p. 4260–4263, ago. 1994. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.4260>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [11] PASSOS, C. A. C. et al. Effects of oxygen content on the properties of the  $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$  superconductor. **Superconductor Science and Technology**, v. 15, n. 8, p. 1177–1183, ago. 2002. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-2048/15/i=8/a=301?key=crossref.3712ac916c7641517239d35dbf4d949f>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [12] NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. **Nature**, v. 410, n. 6824, p. 63–4, mar. 2001.
- [13] KAMIHARA, Y. et al. Iron-based layered superconductor  $\text{La}[\text{O}(1-x)\text{F}(x)]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05$ – $0.12$ ) with  $T(c) = 26$  K. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 11, p. 3296–7, mar. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18293989>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [14] KRELAUS, J. et al. Novel, internally stranded Bi cuprate conductor concept for ac applications: ring-bundled barrier (RBB) tapes produced by the powder-in-tube assemble and react (PITAR) method. **Superconductor Science and Technology**,

- v. 13, n. 5, p. 567–575, maio 2000. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-2048/13/i=5/a=327?key=crossref.f40e81b16de644b11cd74056513bbfd2>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [15] OSTERMANN, F.; PUREUR, P. **Temas atuais de Física: Supercondutividade**. 1. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005. 50 p.
- [16] ORLANDO, T. P.; DELIN, K. A. **Foundations of Applied Superconductivity**. 1. ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1990. 612 p.
- [17] LEUNG, E. et al. High temperature superconducting fault current limiter development. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 7, n. 2, p. 985–988, jun. 1997. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=614670>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [18] TINKHAM, M. **Introduction to Superconductivity**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1996. 454 p.
- [19] PASSOS, C. A. C. **Investigação do diagrama de fases do supercondutor (Hg,Re)-1223 através de medidas de transporte**. Vitória: Tese (Doutorado em Física), 2007. 161 p.
- [20] ANNETT, J. F. **Superconductivity, Superfluids and Condensates**. Oxford: Oxford University Press, 2003. 140 p.
- [21] ABRIKOSOV, A. A. On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group. **Soviet Physics JETP**, v. 5, n. 6, p. 1174–1182, 1957.
- [22] SCHMIDT, V. V. **The Physics of Superconductors - Introduction to Fundamentals and Applications**. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 109 p.
- [23] JORGENSEN, J. D. Defects and Superconductivity in the Copper Oxides. **Physics Today**, v. 44, n. 6, p. 34, 1991. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/PHTOAD/v44/i6/p34/s1&Agg=doi>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [24] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 623 p.
- [25] BUTKOV, E. **Mathematical Physics**. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 1973. 735 p.

- [26] INCROPERA et al. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 6. ed. [S.l.]: Wiley, 2007. 997 p.
- [27] FRANZ, R.; WIEDEMANN, G. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. **Annalen der Physik und Chemie**, v. 165, n. 8, p. 497–531, 1853. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/andp.18531650802>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [28] DRUDE, P. Zur Elektronentheorie der Metalle. **Annalen der Physik**, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19003060312>>.
- [29] ASHCROFT. **Física do Estado Sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 826 p.
- [30] SIDLES, P. H.; DANIELSON, G. C. Thermal Diffusivity of Metals at High Temperatures. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 1, p. 58, 1954. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v25/i1/p58/s1&Agg=doi>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [31] PARKER, W. J. et al. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. **Journal of Applied Physics**, v. 32, n. 9, p. 1679, 1961. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v32/i9/p1679/s1&Agg=doi>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [32] CAPE, J. A.; LEHMAN, G. W. Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 7, p. 1909, 1963. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/JAPIAU/v34/i7/p1909/s1&Agg=doi>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [33] BABA, T.; ONO, A. Improvement of the laser flash method to reduce uncertainty in thermal diffusivity measurements. **Measurement Science and Technology**, v. 12, n. 12, p. 2046–2057, dez. 2001. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-0233/12/i=12/a=304?key=crossref.83007dfb81edc8618bf647c519fd9768>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [34] TAYLOR, R. E.; CAPE, J. A. Finite pulse-time effects in the flash diffusivity technique. **Applied Physics Letters**, v. 5, n. 10, p. 212, 1964. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/APPLAB/v5/i10/p212/s1&Agg=doi>>. Acesso em: 27 fev. 2014.

- [35] WATT, D. A. Theory of thermal diffusivity by pulse technique. **British Journal of Applied Physics**, v. 17, n. 2, p. 231–240, fev. 1966. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0508-3443/17/i=2/a=311?key=crossref.9e46cadcd94e5e2ef3062e098ed4adf>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [36] HECKMAN, R. C. Finite pulse-time and heat-loss effects in pulse thermal diffusivity measurements. **Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 4, p. 1455, 1973. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JAP/44/1455/1&Agg=doi>>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [37] GROSSI, P. A. **Modelagem Físico-Matemática de Sistemas de Determinação de Propriedades Termofísicas com Aplicação ao Método Flash Laser**. Belo Horizonte: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2003. 127 p. Disponível em: <[http://www.cdtm.br/quem-e-quem/pesquisadores/Dissertacao de Mestrado - Pablo.pdf](http://www.cdtm.br/quem-e-quem/pesquisadores/Dissertacao%20de%20Mestrado%20-%20Pablo.pdf)>. Acesso em: 27 fev. 2014.
- [38] ASTM. **Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method**. West Conshohocken: [s.n.], 2001.
- [39] ICDD, I. C. f. D. D. **Powder Diffraction File PCPDF-WIN**. 1998.
- [40] CARDOSO, C. A. **A Técnica de Suscetibilidade AC aplicada ao Estudo de Supercondutores do Tipo – II**. Campinas: Tese (Doutorado em Ciências), 2001. 151 p.
- [41] THOMSON, W. **Reprint of papers on electrostatics and magnetism**. Londres: MacMillan & Co., 1872. 678 p.
- [42] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. 1. ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.
- [43] MONTGOMERY, D. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2003. 822 p.
- [44] Corel Corporation. **Corel Draw X6**. 2012.
- [45] Wolfram Research. **Wolfram Mathematica 9**. 2012.
- [46] ISO et al. **Guia para a expressão da incerteza de medição**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT, INMETRO, 2003. 131 p.

# Apêndice A

## Programa DIFU3A

Segue descrito abaixo, o código do programa DIFU3A, elaborado pelo grupo de Física Aplicada da UFES para aquisição de dados utilizados no cálculo da difusividade térmica.

```
/*
*****
*Nome Programa : DIFU3.C *
*Descricao : Programa de Difusividade Térmica, usando uma placa *
* Pcl – 711 e um laser. *
*Autor : Marcos D’Azeredo, José Anilton Garcia, Leonardo Nogueira * *
*Revisiao : 1.00 *
*Data inicio : 25/06/2000 UFES – CCE – Dpto Fisica *
*Data de modificação : 08/05/2012 Hora : 15h22 min
*****
/ * _____ */
/ * Inclusão de bibliotecas * /
#include < stdio.h >
#include < conio.h >
#include < dos.h >
#include < stdlib.h >
#include < time.h >
```

```

#include < graphics.h >
/* Esta função lê o valor de temperatura, enviando-o como um valor real */
extern pcl711(int, unsigned int*);
unsigned int param[60]; /* If two boards installed, need to declare
    the second parameter array */
unsigned int data[100]; /* Conversion data buffer */
unsigned int far * dat;
float pclread0(void)
float valor_medido[5], valor_previsto, DataBuf;
valor_medido[0] = 0;
valor_medido[1] = 0;
valor_medido[2] = 0;
valor_medido[3] = 0;
valor_medido[4] = 0;
valor_medido[5] = 0;
dat = data;
clrscr();
param[0] = 0; /* card number */
param[1] = 0x220; /* I/O adress (Input/Output) */
param[4] = 2; /* nivel IRQ : IRQ2 */
param[5] = 50; /* Pacer rate = 2M / (50 * 100) = 400 Hz */
param[6] = 100;
param[7] = 0; /* Trigger mode, 0 : pacer trigger */
param[8] = 0; /* Nao-ciclico */
param[10] = FP_OFF(dat); /* Offset do buffer A de dados da A/D */
param[11] = FP_SEG(dat); /* Segmento do buffer A de dados da A/D */
param[12] = 0; /* Data buffer B address, if not used, */
param[13] = 0; /* deve ser colocado 0. */
param[14] = 2; /* numero de conversoes A/D */
param[15] = 0; /* canal inicial da conversao A/D */
param[16] = 2; /* canal final da conversao A/D */
param[17] = 0; /* Overall gain code, 0 : +/- 5V */

```

```

/* _____
   param[18] = FP_OFF(gain_array);
   param[19] = FP_SEG(gain_array);
_____ - */
/* _____
   param[45] : Error code
   param[46] : Return value 1
   param[47] : Return value 1
_____ */
pcl711(3, param); /* Func3 : inicialização do Hardware */
if(param[45]!=0)
{
    printf("\nFALHA NO DRIVE DE INICIALIZACAO !");
    exit(1);
}
pcl711(4, param); /* Func4 : INICIALIZACAODAA/D */
if(param[45]!=0)
{
    printf("\nFALHA NA INICIALIZACAO DA A/D !");
    exit(1);
}
pcl711(9, param); /* Func9 : Pacer trigger A/D conversion */
if(param[45]!=0) /* with interrupt data transfer */
{
    printf("\nA/D PACER TRIGGER WITH INTERRUPT DATA TRANSFER FAILED !");
    exit(1);
}
do
{
    pcl711(10, param); /* Func10 : Verifica o status da porta */
}while((param[46]&1)!=0); /* 0 : não ativo, 1 : ativo */

```

```

for (unsigned int ifuc = 0; ifuc < param[14]; ifuc++) /* Mostra os dados */
{
    DataBuf = data [ifuc] & 0 x FFF;
    DataBuf = ((5 - (-5)) * DataBuf/4096) + (-5);
    valor_medido[ifuc] = DataBuf;

    /* ----- Informacoes sobre a conversão -----
        (5 - (-5)) : A/D input range(-5V to 5V)
        4096 : Full scale 12 bit A/D data
        DataBuf : A/D input data
        (-5) : A/D input range "-5" V
    ----- */
}
return(valor_medido[0]);
}
/* ----- */
float pclread1(void)
{
    float valor_medido[5], valor_previsto, DataBuf;

    valor_medido[0] = 0;
    valor_medido[1] = 0;
    valor_medido[2] = 0;
    valor_medido[3] = 0;
    valor_medido[4] = 0;
    valor_medido[5] = 0;

    dat = data;
    clrscr();
    param[0] = 0; /* numero do cartão */
    param[1] = 0x220; /* endereco de I/O (Input/Output) */
    param[4] = 2; /* nivel IRQ : IRQ2 */
    param[5] = 50; /* Pacer rate = 2M/(50 * 100) = 400Hz */
}

```

```

param[6] = 100;
param[7] = 0; /* Trigger mode, 0 : pacer trigger */
param[8] = 0; /* Nao - ciclico */
param[10] = FP_OFF(dat); /* Offset do buffer A de dados da A/D */
param[11] = FP_SEG(dat); /* Segmento do buffer A de dados da A/D */
param[12] = 0; /* Data buffer B address, if not used, */
param[13] = 0; /* deve ser colocado 0. */
param[14] = 2; /* numero de conversoes A/D */
param[15] = 0; /* canal inicial da conversãoA/D */
param[16] = 2; /* canal final da conversãoA/D */
param[17] = 0; /* Overallgaincode, 0 : +/- 5V */
/* _____
param[18] = FP_OFF(gain_array);
param[19] = FP_SEG(gain_array);
_____ - */
/* _____
param[45] : Error code
param[46] : Return value 0
param[47] : Return value 1
_____ */
pcl711(3, param); /* Func3 : inicialização do Hardware */
if(param[45]!=0)
{
    printf("\nFALHA NO DRIVE DE INICIALIZACAO !");
    exit(1);
}
pcl711(4, param); /* Func4 : INICIALIZACAODAA/D */
if(param[45]!=0)
{
    printf("\nFALHA NA INICIALIZACAO DA A/D !");
    exit(1);
}

```

```

pcl711(9, param); /* Func9 : Pacer trigger A/D conversion */
if(param[45]!=0) /* with interrupt data transfer */
{
    printf("\nA/D PACER TRIGGER WITH INTERRUPT DATA TRANSFER FAILED !");
    exit(1);
}
do
{
    pcl711(10, param); /* Func10 : Verifica o status da porta */
}while((param[46]&1)!=0); /* 0 : nao ativo, 1 : ativo */
for(unsigned int ifuc = 0; ifuc < param[14]; ifuc++) /* Mostra os dados */
{
    DataBuf = data[ifuc]&0xFFF;
    DataBuf = ((5 - (-5)) * DataBuf/4096) + (-5);
    valor_medido[ifuc] = DataBuf;

    /* ----- Informacoes sobre a conversão -----
    (5 - (-5)) : A/D input range (-5V to 5V)
    4096 : Full scale 12 bit A/D data
    DataBuf : A/D input data
    (-5) : A/D input range "-5" V
    ----- */
}
return(valor_medido[1]);
}
/* ----- */
/* Programa principal */
void main(void)
{
    /* ----- */
    /* Declaração de variaveis */
    double voltage0[6000], voltage1[6000];

```

```

int ifuc;
int i,j,k,np;
int x,y;
int DataBuf;
int inicio,final;
int errorcode,gdriver = DETECT,gmode;
int left,right,bottom,top;
int par;
double voltage_media;
int registerin;
time_t start,end;
double tempo;

/* — — Execução da função————— */
clrscr();

/* initialize graphics and local variables */
initgraph(&gdriver, &gmode, "");

/* read result of initialization */
errorcode = graphresult();
if(errorcode!=grOk) /* an error occurred */
{
printf("Graphics error: %s\n", grapherrormsg(errorcode));
printf("Press any key to halt:");
getch();
exit(1); /* terminate with an error code */
}
left = 1;
top = 1;
right = getmaxx();
bottom = getmaxy();

```

```

/* draw a rectangle */
rectangle(left,top,right,bottom);
textbackground(BLUE);
textcolor(BLACK);
outtextxy(getmaxx()/2 - 100,getmaxy()/2,“Programa de Difusividade Térmica”);
outtextxy(getmaxx()/2 - 100,getmaxy()/2 + 10,“UFES - Universidade Federal do Espírito Santo”);
outtextxy(getmaxx()/2 - 100,getmaxy()/2 + 20,“Autores: Jose Anilton”);
outtextxy(getmaxx()/2 - 20,getmaxy()/2 + 30,“Leonardo Pitanga”);
outtextxy(getmaxx()/2 - 20,getmaxy()/2 + 40,“Marcos Tadeu”);
outtextxy(getmaxx()/2 - 100, getmaxy() - 20,“Aperte alguma tecla para continuar;”);
getch();
/* cleanup */
cleardevice();
j = 0;
/* tomada da voltagem da porta AD1 para começar experimento */
voltage[i] = 0;
printf(“sistema pronto, pressione qualquer tecla”);
getch();
while(abs(voltage0[i]) < .5)
{
//printf(“\ncanal 1 [%3d] = % 1.3f V \n”,i,voltage[i]);
voltage0[i] = pclread0();
}
printf(“início da leitura”);
voltage0[i] = 0;
voltage1[i] = 0;
/* ----- */

/* tomada de dados */
start = time(NULL);
while(1)

```

```

{
//delay(1000);
i = j;
voltage1[i] = pclread1();
voltage0[i] = pclread0();
j++;
if(kbhit())
{
//if((in = getch())=='\x1B')break();
if(i==6000)break();
}
}
end = time(NULL);
tempo = difftime(end,start);
/* ————— */
outtextxy(50, getmaxy() - 40, "Qual o parametro de Amplificacao desejado? (1, 10, 50, 100)");
scanf("%d", &par);
printf("Tecla enter para plotar os pontos.");
getch();
k = i;
i = 0;

/* —fazendo o gráfico— */
cleardevice();
line(49,getmaxy() - 20,49,20); //eixo y pixel = 49;
line(0,getmaxy() - 20,getmaxx(),getmaxy() - 20); //eixo x pixel = 20;
setcolor(15); //cor da escala
outtextxy(40,getmaxy() - 10,"0");
outtextxy(600,getmaxy() - 15,"t(s)");
outtextxy(15,20,"V(v)");
//—————
for(int cont = 1; cont < 11; cont++)

```

```

{
outtextxy(46,getmaxy() - 20 - 40 * cont,"-");
}
for(int cont = 1; cont < 11; cont++)
{
outtextxy(45 + 40 * cont,getmaxy() - 23,"|");
}
FILE * fp;
fp = fopen("difusividade.txt",w);
for(i = 0; i < k; i++)
{
    x = 49 + i;
    y = getmaxy() - 100 - (voltage1[i] * par);
    putpixel(x, y, 12);
    fprintf(fp, "tempo entrada 1 entrada 2");
    fprintf(fp, " %3f %3f %3f", i * tempo, voltage0[i], voltage1[i]);
}
outtextxy(getmaxx()/2 - 100, getmaxy() - 10, "Programa terminado, tecle esc para sair.");
getch();
cleardevice();
clrscr();
}

```

# Apêndice B

## Cálculo do Parametros da Função Gama

Segue abaixo, o código elaborado para o cálculo do parâmetros da Função Gama das três amostras, com a utilização do programa Wolfram Mathematica 9 [45].

### B.1 Amostra A

```
data = Import["D:\\dissertação de mestrado\\A1_YBaCuO_08.dat", "List"];
```

```
N = Length[%3]
```

```
1769
```

```
newdata = FindDistributionParameters[data, GammaDistribution[ $\alpha$ ,  $\beta$ ]]
```

```
{ $\alpha$   $\rightarrow$  3.61796,  $\beta$   $\rightarrow$  0.311181}
```

```
{ $\alpha$ ,  $\beta$ }/. { $\alpha$   $\rightarrow$  3.61796,  $\beta$   $\rightarrow$  0.311181}
```

```
{3.61796, 0.311181}
```

```
{ $\alpha$ ,  $\beta$ } = {"3.61796", "0.311181"}
```

```
{3.61796, 0.311181}
```

```
Show[
```

```
Histogram[data, Automatic, "PDF", PlotRangePadding  $\rightarrow$  None],
```

```
Plot[PDF[GammaDistribution[ $\alpha$ , $\beta$ ], $x$ ],{ $x$ ,0,5},
PlotStyle → Thick,PlotLegends → Placed["Expressions",{0.8,0.75}]],
Frame → {{True,False},{True,False}},
FrameLabel->{"Tamanho das Junções ( $\mu\text{m}$ )","Frequência Relativa"},
LabelStyle → Directive[Black,16,FontFamily → "Arial"]]
```

$$\lambda = 1/\beta$$

3.21356

$$\eta = \alpha$$

3.61796

$$\{\mu,\sigma\} = \left\{ \text{Mean}[\text{GammaDistribution}[\alpha,\beta]], \sqrt{((\text{Variance}[\text{GammaDistribution}[\alpha,\beta]]/N) + 0.005^2)} \right\}$$

{1.12584,0.0149347}

## B.2 Amostra B

```
data = Import["D:\\dissertação de mestrado\\A2_YBaCuO_04.dat","List"];
```

```
N = Length[%11]
```

1839

```
newdata = FindDistributionParameters[data,GammaDistribution[ $\alpha$ , $\beta$ ]]
```

```
{ $\alpha$  → 3.29915, $\beta$  → 0.449958}
```

```
{ $\alpha$ , $\beta$ }/. { $\alpha$  → 3.29915, $\beta$  → 0.449958}
```

```
{3.29915,0.449958}
```

```
{ $\alpha$ , $\beta$ } = {"3.29915","0.449958"}
```

```
{3.29915,0.449958}
```

```
Show[
```

```
Histogram[data,Automatic,"PDF"],
```

```

Plot[PDF[GammaDistribution[ $\alpha$ , $\beta$ ], $x$ ],{ $x$ ,0,10},
PlotStyle → Thick,PlotLegends → Placed["Expressions",{0.8,0.75}]],
Frame → {{True,False},{True,False}},
FrameLabel->{"Tamanho das Junções ( $\mu\text{m}$ )","Frequência Relativa"},
LabelStyle → Directive[Black,16,FontFamily → "Arial"]

```

$$\lambda = 1/\beta$$

2.22243

$$\eta = \alpha$$

3.29915

$$\{\mu,\sigma\} = \left\{ \text{Mean}[\text{GammaDistribution}[\alpha,\beta]], \sqrt{(\text{Variance}[\text{GammaDistribution}[\alpha,\beta]]/N) + 0.005^2} \right\}$$

{1.48448,0.0197032}

## B.3 Amostra C

```

data = Import["D:\\dissertação de mestrado\\A3_YBaCuO_03.dat","List"];

```

```

N = Length[%2]

```

2536

```

newdata = FindDistributionParameters[data,GammaDistribution[ $\alpha$ , $\beta$ ]]

```

```

{ $\alpha$  → 4.2221, $\beta$  → 1.35437}

```

```

{ $\alpha$ , $\beta$ }/. { $\alpha$  → 4.2221, $\beta$  → 1.35437}

```

```

{4.2221,1.35437}

```

```

{ $\alpha$ , $\beta$ } = {"4.2221","1.35437"}

```

```

{4.2221,1.35437}

```

```

Show[

```

```

Histogram[data,Automatic,"PDF"],

```

```

Plot[PDF[GammaDistribution[ $\alpha$ , $\beta$ ], $x$ ],{ $x$ ,0,20},
PlotStyle → Thick,PlotLegends → Placed["Expressions",{0.8,0.75}],
Frame → {{True,False},{True,False}},
FrameLabel->{"Tamanho das Junções ( $\mu$ m)","Frequência Relativa"},
LabelStyle → Directive[Black,16,FontFamily → "Arial"]

```

$$\lambda = 1/\beta$$

0.738352

$$\eta = \alpha$$

4.2221

$$\{\mu,\sigma\} = \left\{ \text{Mean}[\text{GammaDistribution}[\alpha,\beta]], \sqrt{(\text{Variance}[\text{GammaDistribution}[\alpha,\beta]]/N) + 0.005^2} \right\}$$

{5.71828,0.0554877}