

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

JULIANA NUNES OLIVEIRA PINTO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE
SÍNTESE NO CRESCIMENTO DE GRÃO DA
ELETROCERÂMICA $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

VITÓRIA
2014

JULIANA NUNES OLIVEIRA PINTO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NO
CRESCIMENTO DE GRÃO DA ELETROCERÂMICA
 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

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

Orientador: Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos.

VITÓRIA
2013

JULIANA NUNES OLIVEIRA PINTO

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NO
CRESCIMENTO DE GRÃO DA ELETROCERÂMICA
 $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

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

Apresentada em 15 de Abril de 2014

COMISSÃO EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando
Universidade Federal do Espírito Santo

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

Aos meus pais, Elias e Adriana, aos meus irmãos Adriano e Miguel, ao meu noivo Anderson.

Agradecimentos

A Deus pela dádiva da vida e a Santa Terezinha do Menino Jesus pelas rosas ao longo do caminho.

A meus pais - Elias e Adriana -, e a meus irmãos - Adriano e Miguel -, pelo pão e pelo amor de cada dia. Também a Anderson Rouver, meu noivo e colega de profissão, que um pouco mais do que pão e amor, ajudou-me com sua experiência no tema deste trabalho.

Ao Professor Dr. José Albino Oliveira de Aguiar por aceitar o convite para avaliar deste trabalho. Sou grata ao Professor Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos, orientador desta dissertação, por toda paciência, confiança e dedicação desde o início. E também ao Professor Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pelo carinho e hospitalidade com que me iniciou nas pesquisas do Grupo de Física Aplicada da Ufes há dois anos.

Não poderia deixar de mencionar minha gratidão ao Professor Dr. Humberto Belich pelos bons conselhos e a todos os outros membros do grupo de Física Aplicada pela acolhida, de modo especial a Professora Dra. Janaina Depianti (Ufes) e Professor Dr. Valdi Antônio Rodrigues (Ifes).

Ao estudante de doutorado Arthur S'antana Chavechini pela boa companhia e pelas medidas de DRX, ao estudante Vinícius Toneto pela preparação de amostras e de café e ao Servidor da Ufes Yoku Nishida, que gentilmente auxiliou com as microscopias e EDS's também expresso aqui minha gratidão.

A todos os alunos, servidores e professores do PPGEM, mas de um modo especial aos mestres Lucas Corrêa, Evandro Giuseppe Betini e Alan Johnny Romanel Ambrozio pelas discussões e grupos de estudo e à secretária Andréia Guzi Eyng por ser a eficiência em pessoa.

Aos laboratórios do Departamento de Física da Ufes Preslab (Laboratório de Altas Pressões) e LFT (Laboratório de Fenômenos de Transporte), e ao Laboratório de Análise de Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Ufes por todo apoio às medidas necessárias para esta dissertação.

Por fim, agradeço à Capes pelo auxílio financeiro e à Ufes, que por meio do Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica tornou possível a apresentação dessa dissertação.

Andar e pensar um pouco,
que só sei pensar andando.
Três passos, e minhas pernas
já estão pensando.
Aonde vão dar esses passos?
Acima, abaixo?
Além? Ou acaso
se desfazem no vento
sem deixar nenhum traço?

Paulo Leminski

Resumo

Amostras policristalinas de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foram preparadas com técnica de reação sólido vapor com três procedimentos diferentes. Três amostras foram preparadas a partir de óxidos de samário e cobre e de carbonato de bário. Após a mistura, cada uma das amostras foi compactada de forma idêntica, submetidas a uma pressão uniaxial de 1 ton e a tratamentos térmicos, cujo patamar de síntese do precursor foi de 960°C , por 24 horas. Este procedimento foi repetido 7 vezes somente para a amostra A. Em seguida as amostras foram submetidas a outro tratamento térmico com patamar em 1060°C onde as amostras A e B tiveram tempo de síntese de 72 horas e amostra C por 30 minutos. Em seguida as amostras foram resfriadas até 520°C para processo de oxigenação. Estas amostras foram caracterizadas detalhadamente por análises de difração de raios X, medidas de susceptibilidade magnética ac e microscopia eletrônica de varredura. Desta última análise, foi obtido os tamanhos médios de grão para cada amostra, que foram correlacionados com as medidas de susceptibilidade magnética ac.

Abstract

Polycrystalline samples of $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ were prepared by the technique of solid-state reaction with three different procedures. Thus, three samples were prepared from copper and samarium oxides and barium carbonate. After mixing, each sample was compressed in the same way, subjected to a uniaxial pressure of 1 ton and heat treatments whose level of synthesis of the precursor was 960°C for 24 hours. This procedure was repeated 7 times only for sample A. Then the samples were subjected to another heat treatment at 1060°C where the samples A and B had a synthesis time of 72 hours, and sample C for 30 minutes. Then the samples were cooled to 520°C for oxygenation process. These samples were characterized in detail by analysis by X-ray diffraction, ac magnetic susceptibility measurements and scanning electron microscopy. With this last analysis was obtained the average size of the junction between grains for each sample, which were correlated with the ac magnetic susceptibility measurements.

Lista de Figuras

1.1	Curva original da resistência elétrica em função da temperatura obtida para o mercúrio em 1911 por Onnes.	15
1.2	Esquema do fluxo magnético em torno da junção entre dois supercondutores iguais (SC)	20
2.1	Esquema do efeito Meissner em supercondutores.	24
2.2	Amostra supercondutora cilíndrica localizada no interior de um solenóide.	33
2.3	Comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I e do tipo II.	39
2.4	Variações espaciais do parâmetro de ordem ψ e do campo magnético \mathbf{H} na interface normal-supercondutor.	40
3.1	Estrutura ortorrômbica da cerâmica supercondutora de Sm-123.	43
4.1	Difratômetro de raios X vinculado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica.	45
4.2	Aparato experimental para as medidas de susceptibilidade magnética ac.	47
4.3	Esquema de partícula formada por grãos de tamanhos diferentes.	49
4.4	Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV.	50
4.5	Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS EVO 40.	52
4.6	Exemplo de contagem dos segmentos de retas que caracterizam as junções entre grãos.	54
5.1	Tratamento térmico do precursor.	56
5.2	Tratamento térmico realizado para a síntese da amostra A.	57
5.3	Tratamento térmico da amostra B.	57
5.4	Tratamento térmico da amostra C.	58
5.5	Difratogramas de raios X das amostras A, B e C.	59
5.6	Micrografia da amostra A.	61
5.7	Micrografia da amostra B.	61
5.8	Micrografia da amostra C.	62
5.9	Ajuste da função densidade de Distribuição Gama e parâmetros obtidos para a amostra A.	63

5.10	Ajuste da função densidade de Distribuição Gama e parâmetros obtidos para a amostra B.	64
5.11	Ajuste da função densidade de Distribuição Gama e parâmetros obtidos para a amostra C.	65
5.12	Medida da susceptibilidade magnética das amostras A, B e C.	66
5.13	Curva da derivada de primeira ordem da susceptibilidade em relação a temperatura para amostra A.	67
6.1	Derivada da susceptibilidade magnética ac em relação à temperatura.	70
6.2	Largura a meia altura da derivada de χ_{ac} em função da dispersão do tamanho de junção para as amostras A, B e C.	72
A.1	Resultado da EDE global para a amostra A.	79
B.1	Micrografia usada na contagem de junções para a amostra A.	81
B.2	Micrografia usada na contagem de junções para a amostra B.	82
B.3	Micrografia usada na contagem de junções para a amostra C.	82

Lista de Tabelas

1.1	Alguns materiais que apresentam o fenômeno da supercondutividade.	17
2.1	Comprimento de penetração de London $\Lambda(0)$ para alguns materiais.	30
3.1	Esquema da estrutura cristalina do Sm-123.	42
5.1	Porcentagem ideal de cada reagente que forma o supercondutor	55
5.2	Análise global dos difratogramas de raios X das amostras com diferentes tratamentos térmicos.	60
5.3	Estequiometria obtida por meio da EDE.	62
5.4	Tamanho médio de junção e respectiva incerteza.	65
5.5	Valores de T_c obtidos pelo critério da primeira derivada de χ_{ac} em relação temperatura.	68
A.1	Porcentagem ideal de cada reagente que forma o supercondutor	80
A.2	Estequiometria obtida para a EDE Global	80

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Resumo Histórico da Supercondutividade	14
1.2	Motivação	17
2	ABORDAGEM TEÓRICA DA SUPERCONDUTIVIDADE	23
2.1	Principais propriedades dos materiais supercondutores	23
2.2	Teoria de London	25
2.2.1	Equação de London Generalizada	31
2.3	Modelo de Ginzburg-Landau	32
2.3.1	Termodinâmica da Transição de Fase	33
2.3.2	Equações de Ginzburg-Landau	36
2.3.3	Energia de Superfície (supercondutores do Tipo I e II)	38
3	CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS DE Sm-123	41
4	MATERIAS E MÉTODOS UTILIZADOS	44
4.1	Difração de Raios X	44
4.1.1	Método do pó	44
4.1.2	Aparato Experimental	45
4.2	Susceptibilidade Magnética	45
4.2.1	Aparato Experimental	46
4.2.2	Medida de Susceptibilidade Magnética Ac	48
4.2.3	Modelo de partícula para a medida de susceptibilidade	49
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	50
4.3.1	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDE)	51
4.3.2	Aparato Experimental	52
4.3.3	Estimativa do tamanho médio de junções	52
5	PREPARAÇÃO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	55
5.1	Preparação e Síntese das Amostras	55

5.1.1	Precursor	55
5.1.2	Síntese do supercondutor	56
5.2	Caracterização da Cerâmica	58
5.2.1	Difração de Raios X	58
5.2.2	MEV e EDE	60
5.2.3	Tamanho de junção	63
5.2.4	Susceptibilidade Magnética	66
6	DISCUSSÕES E CONCLUSÃO	69
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	73
	Referências Bibliográficas	74
A	Cálculos estequiométricos da medida de EDE	79
B	Micrografias utilizadas na contagem de junções	81
C	Propagação de erros em medidas diretas	83
D	Produção Científica	86

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Resumo Histórico da Supercondutividade

A história dos supercondutores começa com o desenvolvimento da ciência da criogenia, que, por sua vez, nasceu do desejo de observar gases a baixas temperaturas. Em 1898, James Dewar conseguiu liquefazer o hidrogênio a uma temperatura de 20 K [1], mas o hélio continuou por mais 10 anos a ser o único gás elementar ainda não observado na forma líquida.

Na verdade, a liquefação de hélio, foi um desafio técnico que atraiu um grande número de investigadores na época. Um deles, o físico Heike Kamerlingh Onnes, iniciou seu programa de liquefação em 1882, mas somente em 1908, seu laboratório na Holanda conseguiu produzir a primeira quantidade de hélio líquido a uma taxa de 0,28 litros de líquido por hora [2]. O processo exigiu o desenvolvimento e uso da tecnologia criogênica mais sofisticada disponível e por muitos anos o laboratório de Kamerlingh Onnes manteve um monopólio sobre essas inovações.

Com a descoberta da temperatura de liquefação do Hélio, Onnes estudou as propriedades elétricas de metais a baixas temperaturas e observou que a resistência elétrica do mercúrio (Hg) próximo a uma temperatura de 4,2 K caía a zero ohm [3]. Ele chamou esse novo estado, na qual as propriedades dos materiais são modificadas, de estado supercondutor. A Figura 1.1 mostra que a resistividade elétrica do mercúrio cai abruptamente a zero a 4,2 K.

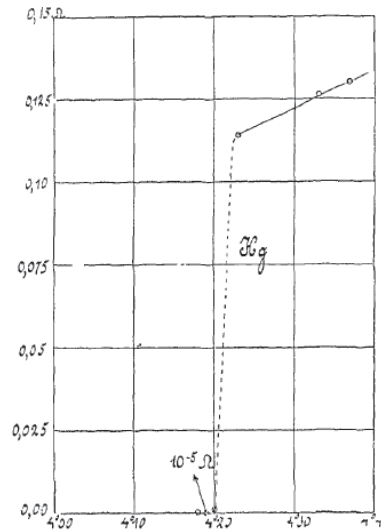


Figura 1.1: Curva original da resistência elétrica em função da temperatura obtida para o mercúrio em 1911 por Onnes [3].

Os avanços tecnológicos em criogenia na década de 1920, permitiram que mais laboratórios começassem a estudar a supercondutividade. Em 1933, Walther Meissner e Robert Ochsenfeld fizeram uma descoberta significativa, usando um único cristal supercondutor de estanho [4]. Eles explicam uma propriedade ainda mais fundamental do que a resistência nula também presente em supercondutores, que é a exclusão do fluxo magnético, quando uma amostra supercondutora é resfriada abaixo de sua temperatura de transição. Mostraram que, independente de a amostra estar ou não sob um campo magnético, quando a temperatura é inferior à de transição, o fluxo magnético no seu interior é sempre nulo, ou seja, a amostra apresentava o diamagnetismo perfeito. Hoje esta propriedade é conhecida como Efeito Meissner.

Em 1934, os irmãos London propuseram uma teoria sobre as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores e do Efeito Meissner [5]. E em 1950, os físicos soviéticos V. L. Ginzburg e L. D. Landau desenvolvem a chamada teoria fenomenológica para explicar as propriedades termodinâmicas da transição do estado normal para o supercondutor [6].

Tanto a teoria de London, como a de Ginzburg e Landau, serviram para estabelecer relações entre diferentes fenômenos da supercondutividade. Até hoje, a descrição de propriedades físicas de óxidos supercondutores de altas temperaturas críticas é possível com o uso destes formalismos. Somente em 1957, a teoria microscópica foi formulada por Bardeen, Cooper e Schrieffer

(teoria BCS), na qual assumiram a existência de pares de elétrons ligados [7].

A busca por novos materiais supercondutores continuou e, em 1973, o físico norte-americano B. Matthias descobriu o composto Nb_3Ge . Acreditando que o parâmetro decisivo para alcançar altas temperaturas críticas em supercondutores e ligas era o número de elétrons de valência por átomo (e/a), chegou a temperatura crítica de 23,9 K [8,9].

Após mais de uma década, em 1986, os alemães K. A. Muller e J. G. Bednorz demonstraram que o material constituído por Ba-La-Cu-O superava o Nb_3Ge em temperatura de transição, 30K [10]. Esta descoberta lançou cientistas do mundo inteiro em uma corrida na busca por óxidos supercondutores com elevadas temperaturas de transição, assim em 1987, os físicos Paul Chu e Maw-Kuen Wu descobrem o sistema composto por Y-Ba-Cu-O com temperatura crítica de 93 K [11], ou seja, temperatura superior à de ebulição do nitrogênio líquido, cujo valor é 77 K.

Depois da descoberta dos supercondutores de altas temperaturas críticas, uma nova classe de materiais começou a ser investigada, os TR-Ba-Cu-O (TR=Gd, Nd, Sm,...). A substituição do ítrio por um elemento de "terra-rara" pode melhorar características do material como a corrente crítica [12]. Com isso, no ano seguinte à descoberta do sistema Y-Ba-Cu-O, um grupo de cientistas franceses substituiu ítrio por samário, observando temperaturas de transição tão altas, quanto as do composto original [13]. No mesmo ano, foram obtidas outras cerâmicas para o sistema Bi-Ca-Sr-Cu-O a temperatura crítica de 110K [14] e de 125K no composto de Tl-Ca-Ba-Cu-O.

Em 1993 ocorre a descoberta do fenômeno num composto de Hg-Ba-Ca-Cu-O, com temperatura de transição à pressão atmosférica de até 134 K [15]. Em 1994, investigações sobre a influência da pressão hidrostática externa no fenômeno da supercondutividade [16], comprovou que, nos compostos de Hg-Ba-Ca-Cu-O, a pressão hidrostática pode elevar a temperatura de transição em até 30K. Esse sistema possui até hoje as temperaturas críticas mais elevadas.

Nas décadas seguintes, diversos outros supercondutores foram descobertos, no entanto, nenhum deles ultrapassou o limite de temperatura de 134K. Na Tabela 1.1 encontra-se resumida uma lista de alguns poucos materiais que apresentam o fenômeno da supercondutividade com respectiva temperatura crítica.

Tabela 1.1: Alguns materiais que apresentam o fenômeno da supercondutividade.

Material	T _c (K)	Referência
RuSr ₂ (Gd _{2-x} Ce _x)Cu ₂ O _z	30	[17]
MgB ₂	40	[18]
Sr _{1-x} La _x FBiS ₂	3,5	[19]
La(O _{1-x} F _x)FeAs	26	[20]

1.2 Motivação

Um trabalho intitulado "[...] *Possible high-T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system* [...]" em abril de 1986 trouxe um novo marco na história da supercondutividade [10]. Por causa deste trabalho foi possível obter materiais supercondutores com temperaturas crítica (T_c) acima da temperatura de liquefação do nitrogênio (77 K) [11, 15]. Além disso, abriu novas possibilidades de aplicação tecnológicas tais como [21]:

- armazenamento de energia eletromagnética em sistemas constituídos por magnetos supercondutores;
- cabos condutores de eletricidade (curta extensão);
- detetor sensível de fluxo magnético – *Superconducting Quantum Interference Device* (SQUID);
- geradores de energia elétrica;
- limitadores de corrente supercondutor;
- veículos de levitação magnética, Maglev (sigla para *magnetic levitation*).

A maioria das aplicações se vale da resistividade nula, como é o caso dos geradores de eletricidade e dos cabos de transmissão, que não têm perda de energia elétrica por calor. Atualmente, os principais programas de transmissão de energia por cabos supercondutores em desenvolvimento estão nos Estados Unidos, Dinamarca e Japão [22].

Outras aplicações se valem dos altos campos magnéticos que podem ser obtidos com bobinas supercondutores, no caso do armazenamento de energia, outras ainda do efeito Meissner, no caso do Maglev. Esta última é a mais conhecida aplicação tecnológica de materiais supercondutores de altas temperaturas críticas. Trata-se de um veículo que se desloca sem contato com os trilhos por levitação magnética e que possui eletroímãs supercondutores no sistema de guia, estabilidade e propulsão [23]. Um protótipo do Maglev está em operação desde dezembro de 2003 no Japão, onde percorre 18,4 km, chegando a transportar 10 mil pessoas por hora em horários de pico [24].

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. Existem dois conceitos básicos de limitadores de corrente supercondutores: o tipo Resistivo, que faz uso da propriedade de resistividade elétrica nula; o tipo Indutivo, que se baseia no efeito Meissner. 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 [25].

Apesar da vasta gama de aplicações para supercondutores de alta temperatura crítica, a comunidade científica tem colocado diversas limitações para seu uso em larga escala. Uma destas é os supercondutores cerâmicos serem quebradiços e, por isso, dificulta a maioria de arranjos geométricos. Este fator pode excluir, por exemplo, a aplicação de fios de cerâmicas supercondutoras.

Em princípio, outra desvantagem da característica granulométrica é quantidade de poros e as fracas conexões entre os grãos. Os supercondutores cerâmicos policristalinos possuem arranjos formados por vários cristais (grãos) orientados aleatoriamente separados por fronteiras (junções) do tipo normal, metal ou isolante. esses arranjos exercem uma forte influência sobre os campos críticos, a resistividade elétrica e a densidade de corrente crítica. Isto significa que as propriedades físicas de cada grão é diferentes em materiais policristalinos. Este fato vem a ser uma motivação para o estudo da influência do arranjo policristalino nas medidas elétricas e magnéticas desses materiais [26, 27].

No caso particular da corrente elétrica de transporte, qualquer que seja a modelagem teórica e/ou experimental nos supercondutores granulares, as propriedades e a influência do contorno

de grão devem ser consideradas, porque são centros espalhadores de corrente elétrica. Isto tem impacto direto no desenvolvimento dos limitadores de corrente supercondutores de alta T_c [28] porque a corrente transportada nestes materiais se dá numa configuração percolativa. Isto é, a corrente injetada num eletrodo se espalha pela amostra passando de grão para grão até atingir o segundo eletrodo. Portanto as junções tem papel predominante no comportamento da amostra policristalina diante dos fenômenos de transporte de portadores carga (pares de Cooper) e fônons. Especificamente no que diz respeito a transporte de carga, o mecanismo de tunelamento Josephson determina a densidade de corrente que atravessa a barreira até mesmo a potencial elétrico nulo.

Neste contexto, alguns grupos de pesquisa vêm investigando o comportamento da densidade de corrente crítica (J_c) sob campo magnético externo H_{ext} . Este tipo de estudo tem trazido progresso considerável para se entender qual é o mecanismo de transporte nestes materiais supercondutores cerâmicos [29, 30]. A este respeito deve-se levar em consideração na análise o estado misto.

No estado misto a densidade de corrente percola a amostra interagindo com os fluxóides que sofrem a ação da força de Lorentz (F_L). Por sua vez a força de Lorentz pode colocar os fluxóides em movimento com uma velocidade de arraste. Com os vórtices em movimento gera-se um campo elétrico induzido. A força de Lorentz é então compensada por uma força de fricção proporcional a velocidade escalar v . Para que não ocorra dissipação temos que ter $v = 0$, mesmo que a força de Lorentz seja diferente de zero, isso ocorre em materiais granulares nos quais existem imperfeições que aprisionam os vórtices. Estes defeitos que também são conhecidos como "centros aprisionadores de fluxóides" (*pinning*) impedem que os vórtices se movimentem livremente pelo material de maneira que

$$\mathbf{F}_L + \mathbf{F}_{pin} = \mathbf{0}. \quad (1.1)$$

Se a densidade de corrente J aumenta atingindo o valor limite e, supondo que a densidade de corrente seja perpendicular às linhas de fluxo magnético, então

$$J_c = cF_{pin}/H.$$

De acordo com a densidade de corrente \mathbf{J} associado com a ativação térmica, podem ser destacados três regimes de dissipação decorrentes da dinâmica de vórtices:

- FLUX FLOW,
- TAFF e
- FLUX CREEP.

Cada regime depende do módulo do campo H_{ext} , conforme resultados obtidos por Passos e colaboradores [30, 31]. Eles mostraram por medidas de espectrometria de dispersão de energia (EDE) que contorno e o interior de grão têm composições diferentes. Em geral estes contornos de grão são mais pobres em oxigênio, o que influencia negativamente nas propriedades supercondutoras que ela irá apresentar. As medidas de susceptibilidade magnética ac revelaram duas transições em temperaturas distintas. Por causa disso, eles afirmaram em [30] que a borda do grão passa a ser um supercondutor mais “fraco” que o interior do grão, se considerada a temperatura de 121,5 K para medida da corrente crítica. As junções se comportam de maneira que o campo crítico da borda H_{c1}^b é atingido primeiro do que a parte interior do grão. Este fato tem um efeito sobre o fluxo magnético em torno da junção, conforme pode ser observado nos esquemas das Figuras 1.2. Outra observação importante é o aprisionamento dos vórtices em torno das junções para campos de magnitude H_{c1}^b . Neste mesmo trabalho, constaram que a penetração dos vórtices no interior do grão (λ_j) aumenta à medida que a intensidade de campo cresce e que os vórtices dentro do grão são centro espalhadores de corrente e causam redução da corrente máxima transportada pela junção.

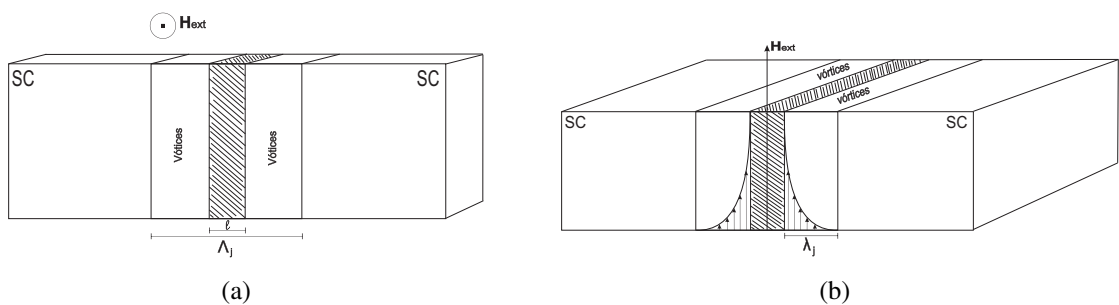


Figura 1.2: Esquema do fluxo magnético em torno da junção entre dois supercondutores iguais (SC). Na Figura (a) o campo externo H_{ext} inside perpendicularmente ao comprimento da junção e em (b) tem-se a vista lateral do campo externo insidindo paralelamente ao comprimento da junção.

Estes resultados também foram observados por Rocha [32] em medidas de resistividade elétrica sob campo magnético externo e aplicado. Neste trabalho, foi relacionado à morfologia dos grãos e os processos dissipativos quando uma corrente elétrica percorreu a amostra. Ele concluiu que o teor de oxigenação na síntese dos supercondutores gerou defeitos nas amostras com certa organização. Estes influenciaram na linha de irreversibilidade magnética.

Estes desafios vêm sendo superados com avanços nos processos de síntese das cerâmicas supercondutoras. Pode-se citar o trabalho de Noudem e colaboradores [33], no qual prepararam amostras cerâmicas orientadas e massivas. Eles usaram o processo de fusão com uma semente para orientar o crescimento de grãos do supercondutor com objetivo de reduzir contração e fraturas dentro da amostra. Recentemente, Noudem e outros [34] relataram progresso na técnica de preparação de supercondutores de alta T_c (HTCS) do tipo Y-123.

Neste mesma linha, Zang e outros [35] adicionaram $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ (Sm-211) e Y_2BaCuO_5 (Y-211) em amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Y-123). Eles usaram precursores de Sm-211, Y-211 e Y-123. Os pós com tamanhos de grãos da ordem $10 \mu\text{m}$ foram misturados e tratados termicamente na temperatura peritética (temperatura de fusão) de Y-123. Eles observam um aumento da corrente crítica intragranular quando comparada sem adição de Sm-211.

No caso de amostras de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Sm-123) preparadas pela mesmo método, Topal e Yakinci [36] investigaram os efeitos de contornos de grãos nas propriedades elétricas e magnéticas. Eles concluíram que (1) a T_c intragranular foi 93,5 K e o T_c intergranular foi igual 87,5 K. A transição supercondutora foi estreita e não foi afetada pelo campo magnético. (2) a J_c intragranular foi igual a $1,1 \times 10^5 \text{ Acm}^{-2}$, enquanto a J_c intergranular é 210 Acm^{-2} em 10 K. (3) a J_c intergranular mostra um pico secundário, com o aumento da temperatura de 10 K a 30 K.

Diante do exposto, esta dissertação tem como objetivo geral produzir três amostras policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ variando tempo de tratamento térmico em temperatura peritética. Especificamente, deseja-se obter amostras com diferentes tamanhos de grãos e relacionar com propriedades supercondutoras.

Com isso, este trabalho está apresentado da seguinte forma:

1. no Capítulo 2, apresentam-se tópicos da fenomenologia da supercondutividade;
2. no Capítulo 3, são abordados aspectos gerais das cerâmicas supercondutoras de Sm-123 ;
3. no Capítulo 4, apresentam-se detalhes sobre as metodologia utilizada na dissertação;
4. no Capítulo 5, a preparação, síntese e caracterização das amostras foram detalhadas;
5. no Capítulo 6, é realizada a discussão dos resultados e a conclusão;
6. no Capítulo 7, estão relacionadas as propostas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

ABORDAGEM TEÓRICA DA SUPERCONDUTIVIDADE

2.1 Principais propriedades dos materiais supercondutores

A supercondutividade não foi observada até o início do século XX. A razão é bastante simples: os materiais não se tornam supercondutores em circunstâncias normais. Mesmo os chamados supercondutores de "altas temperaturas", ocorrem a temperaturas muito baixas, quando comparadas à temperatura ambiente. A temperatura na qual ocorre a transição do estado normal para o estado supercondutor chama-se *temperatura crítica*, T_c .

A propriedade mais conhecida dos materiais supercondutores é a resistência elétrica nula quando o sistema é percorrido por uma corrente elétrica contínua. Ou seja, após atingir a T_c , os materiais que possuem a característica da supercondutividade, simplesmente não oferecem resistência à passagem de corrente elétrica. Contudo, se um supercondutor for submetido a uma corrente alternada de alta frequência, ocorrerá dissipação de energia, ou seja, o material apresentará certa resistividade mesmo abaixo da temperatura crítica [21]. Ademais, o estado supercondutor pode ser destruído quando a amostra é percorrida por uma corrente contínua superior a um determinado valor crítico. Assim, outra propriedade importante é a *densidade de corrente crítica*, J_c .

Além da T_c e da J_c , outra característica relevante dos materiais supercondutores é o *campo magnético crítico*, H_c . Se um campo magnético aplicado sobre o supercondutor for suficientemente intenso, a amostra transiciona para o estado normal, com resistividade diferente de zero. O módulo do campo magnético crítico depende tanto do material como da temperatura e seu comportamento é bastante influenciado por impurezas.

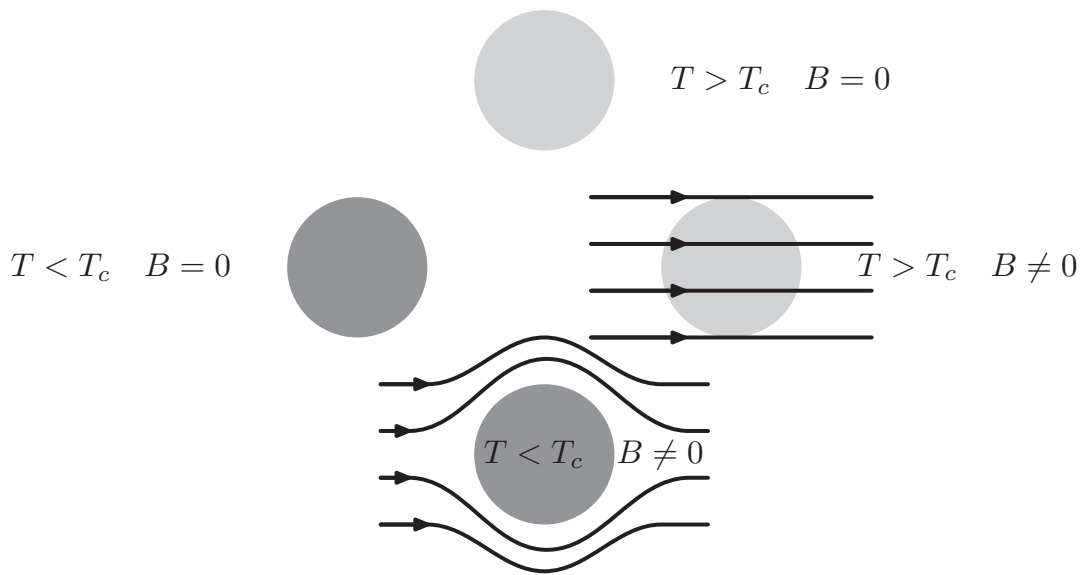


Figura 2.1: Esquema do efeito Meissner em supercondutores [37].

Uma parte das aplicações dos materiais supercondutores é devida ao *Efeito Meissner*, esquematizado na Figura 2.1. Observa-se que um supercondutor, inicialmente a temperatura elevada (superior), é primeiramente resfriado (à esquerda) e depois submetido a um campo magnético (inferior), então o campo magnético dentro do material é nulo (inferior) e como consequência a resistividade elétrica é nula. Considerando outra configuração, se um supercondutor (superior) for colocado em primeiro lugar num campo magnético (à direita) e, em seguida, resfriado (inferior). Neste caso, o campo magnético também é expulso do sistema, ou seja,

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} = \mathbf{0}.$$

2.2 Teoria de London

A partir do chamado modelo de dois fluidos de Gorter e Casimir, que explica as propriedades de superfluidez do He [38], os irmãos F. e H. London formularam o primeiro modelo para a supercondutividade [5]. A hipótese inicial do modelo é de que somente uma fração dos elétrons de condução se encontra no estado supercondutor.

Assim, se n , n_n e n_s forem, respectivamente, a densidade por unidade de volume total de elétrons, de elétrons normais e de elétrons supercondutores, então a fração de elétrons responsável pela supercorrente será dada pela razão $\frac{n_s}{n}$. Além disso, a densidade total de elétrons no material será $n = n_n + n_s$.

É importante ressaltar a dependência de n_n e n_s com a temperatura, T . À medida que a temperatura aumenta, aproximando-se da temperatura crítica, T_c , a densidade de elétrons supercondutores diminui. Ao passo que, quanto menor a temperatura abaixo de T_c , mais elétrons de condução se encontram no estado supercondutor. Ou seja,

$$\begin{aligned}\lim_{T \rightarrow T_c^-} n_s &= 0 \\ \lim_{T \rightarrow T_c^+} n_s &= n\end{aligned}$$

É possível, assim, calcular a supercorrente no material, supondo que a mesma seja dada por:

$$i = \frac{-N_s e}{t},$$

onde N_s é o número de superelétrons que atravessam uma secção transversal do supercondutor em um intervalo de tempo t . Mas, tempo é dado pelo produto entre a velocidade v_s desses elétrons e a distância d percorrida pelos mesmos. Então,

$$i = \frac{-N_s e v_s}{d} = \frac{-\rho V \mathbf{v}_s}{d} = -\rho A \mathbf{v}_s,$$

onde ρ é a densidade de elétrons supercondutores por unidade de volume V , A é a secção transversal da amostra e \mathbf{v}_s é a velocidade desses elétrons.

Assim, a densidade de supercorrente nesse material será:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{i}}{A} = -\rho \mathbf{v}_s = -n_s e \mathbf{v}_s,$$

Logo,

$$\mathbf{v}_s = -\frac{\mathbf{J}_s}{n_s e} \quad (2.1)$$

Supondo que os superelétrons estão sujeitos apenas à força elétrica, então é possível aplicar a segunda Lei de Newton, conforme segue:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_r &= m \ddot{\mathbf{r}} \quad , \\ -\mathbf{E}e &= m_s \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v}_s \quad , \end{aligned}$$

que, com a equação 2.1, torna-se:

$$\begin{aligned} -\mathbf{E}e &= m_s \frac{\partial}{\partial t} \left(-\frac{\mathbf{J}_s}{n_s e} \right), \\ \frac{\mathbf{E}(e^2 n_s)}{m_s} &= \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{J}_s \quad , \end{aligned}$$

onde m_s é a massa do elétron supercondutor.

Fazendo $\lambda_L = \frac{m_s}{n_s e^2}$, tem-se a *Primeira Equação de London* [5]:

$$\mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\lambda_L \mathbf{J}_s), \quad (2.2)$$

que é o campo elétrico induzido no interior do supercondutor e que depende da posição \mathbf{r} .

Podemos usar a Lei de Faraday para indução:

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l} = -\frac{\partial}{\partial t} \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{s},$$

ou

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}.$$

Aplicando o campo elétrico induzido da equação 2.2 na equação de Maxwell acima, tem-se:

$$\begin{aligned}\nabla \times \left(\frac{\partial}{\partial t} (\lambda_L \mathbf{J}_s) \right) + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= \mathbf{0} \quad , \\ \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times (\lambda_L \mathbf{J}_s) + \mathbf{B}) &= \mathbf{0} \quad , \\ \nabla \times (\lambda_L \dot{\mathbf{J}}_s) + \dot{\mathbf{B}} &= \mathbf{0} \quad ,\end{aligned}\tag{2.3}$$

ou

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{\dot{\mathbf{B}}}{\lambda_L},\tag{2.4}$$

onde

$$\lambda_L = \frac{m_s}{n_s e^2}.\tag{2.5}$$

Derivando a Lei de Ampère com respeito ao tempo e tomando seu rotacional, tem-se:

$$\begin{aligned}\nabla \times \dot{\mathbf{B}} &= \mu_0 \dot{\mathbf{J}}, \\ \nabla \times (\nabla \times \dot{\mathbf{B}}) &= \mu_0 \nabla \times \dot{\mathbf{J}}.\end{aligned}$$

que pode ser utilizada na equação 2.4:

$$\nabla \times (\nabla \times \dot{\mathbf{B}}) = -\mu_0 \frac{\dot{\mathbf{B}}}{\lambda_L}.$$

Todavia, sabe-se que:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B}.\tag{2.6}$$

onde $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, o que implica que $\nabla \cdot \dot{\mathbf{B}} = 0$. Logo, em 2.6, tem-se:

$$\begin{aligned}-\nabla^2 \dot{\mathbf{B}} &= -\mu_0 \frac{\dot{\mathbf{B}}}{\lambda_L}, \\ \nabla^2 \dot{\mathbf{B}} &= \mu_0 \frac{\dot{\mathbf{B}}}{\lambda_L},\end{aligned}\tag{2.7}$$

É possível obter o análogo das equações 2.4 e 2.7 para o campo \mathbf{B} aplicado a um supercondutor.

De acordo com a equação 2.3, o termo $\nabla \times \lambda_L \mathbf{J}_s + \mathbf{B} = \mathbf{0}$, entre parênteses é uma constante em relação ao tempo. Contudo, não é possível dizer muito a respeito de sua dependência espacial.

Então:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times (\lambda_L \mathbf{J}_s) + \mathbf{B}) &= \mathbf{0} \quad , \\ (\nabla \times (\lambda_L \mathbf{J}_s) + \mathbf{B}) &= \mathbf{A}(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

ou, com 2.5,

$$\nabla \times \frac{m_s}{n_s e^2} \mathbf{J}_s + \mathbf{B} = \mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

Entretanto, de acordo com a Lei de Ampère, $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}$, qualquer campo \mathbf{B} determina uma densidade de corrente estacionária independente do tempo. Portanto, se, e somente se, \mathbf{B} e \mathbf{J}_s forem independentes do tempo, então, na equação 2.8, $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$ e será evidente que:

$$\nabla \times \left(\frac{m_s}{n_s e^2} \mathbf{J}_s \right) + \mathbf{B} = \mathbf{0}. \quad (2.9)$$

A equação acima é verdadeira para condutores perfeitos, e mais ainda para supercondutores, para os quais vale o Efeito Meissner. Em outras palavras, em um supercondutor os campos internos devem ser sempre nulos, independentemente da relação destes com o tempo [39]. A contribuição da Teoria de London consiste em incluir o Efeito Meissner na teoria eletromagnética. Assim, aplica-se a equação 2.9, conhecida como *Segunda Equação de London*, na qual, usando o rotacional da Lei de Ampère, tem-se:

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) &= \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}, \\ \nabla \times (\mathbf{J}_s) + \mathbf{B} \frac{n_s e^2}{m_s} &= \mathbf{0}, \\ -\nabla^2 \mathbf{B} &= -\frac{n_s e^2}{m_s} \mu_0 \mathbf{B}, \\ \nabla^2 \mathbf{B} &= \frac{1}{\lambda_L} \mu_0 \mathbf{B}, \\ \nabla^2 \mathbf{B} &= \frac{1}{\Lambda^2} \mathbf{B}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\text{com } \Lambda = \sqrt{\frac{\lambda_L}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{m_s}{e^2 n_s \mu_0}}.$$

Supondo o caso unidimensional de uma chapa supercondutora de comprimento z semi-infinito, é possível compreender a forma da solução da equação 2.10. Se o campo \mathbf{B} for aplicado apenas na direção x , tem-se:

$$\mathbf{B}_y = \mathbf{B}_z = \mathbf{0}$$

e

$$\mathbf{B}_x = \mathbf{B}_x(z).$$

Assim, aplicando 2.10 em uma dimensão:

$$\frac{d^2}{dz^2} \mathbf{B}_x = \frac{1}{\Lambda^2} \mathbf{B}_x.$$

Fazendo $l = \sqrt{\frac{1}{\Lambda^2}}$, tem-se:

$$\frac{d^2}{dz^2} \mathbf{B}_x - l^2 \mathbf{B}_x = \mathbf{0},$$

que possui solução geral do tipo:

$$\mathbf{B}_x(z) = C e^{lz} + D e^{-lz},$$

em que C e D são constantes que dependem das condições de contorno. Pode-se eliminar o primeiro termo desta solução, já que a exponencial positiva indica que o campo cresce sem limite quando $z \rightarrow \infty$. Então:

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_x(z) &= D e^{-lz}, \\ \mathbf{B}_x(z) &= B_0 e^{-lz}, \end{aligned} \tag{2.11}$$

onde, em $z = 0$, tem-se $D = B_0$ que é o campo externo e uniforme.

É interessante estudar a dimensão de $l = \sqrt{\frac{1}{\Lambda^2}}$, sabendo que a constante magnética no vácuo é

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{N}{A^2}$ e lembrando a equação 2.5:

$$[l] = \sqrt{\frac{\mu_0 n_s e^2}{m_s}} = \sqrt{\frac{[\frac{N}{A^2}][n_s][i^2]}{[M]}} = \sqrt{\frac{[N][n_s]}{[M][t^2]}} = \sqrt{\frac{[\frac{ML}{t^2}][\frac{1}{L^3}]}{[M][t^2]}} = \sqrt{\frac{1}{L^2}} = [\frac{1}{L}].$$

Ou seja, $\Lambda = \frac{1}{\lambda^2}$ tem dimensão de comprimento. Na verdade, da solução em (2.12), nota-se que o campo $\mathbf{B}_x(z)$ decresce à medida que penetra na amostra e o alcance desse campo é dado por Λ , chamado *comprimento de penetração de London*, que, assim como o campo crítico e a corrente crítica, dependem da temperatura. Uma boa aproximação para tal comprimento pode ser [40]:

$$\Lambda_L(T) = \frac{\Lambda(0)}{[1 - (\frac{T}{T_c})^4]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.12)$$

Os valores de $\Lambda_L(0)$ para alguns supercondutores podem ser observados na Tabela 2.1

Tabela 2.1: Comprimento de penetração de London $\Lambda(0)$ para alguns materiais [40].

Elemento	Al	Cd	Hg	In	Nb	Pb	Sn	Ti	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
$\Lambda(0)/\text{Å}$	500	1300	380-450	640	470	390	510	920	1700
			(anisotropia)						

Além disso, por meio da restrição de London 2.11, é possível verificar que a corrente supercondutora está situada na superfície do material:

$$\nabla \times \left(\frac{m_s}{n_s e^2} \mathbf{J}_s \right) + \mathbf{B} = \mathbf{0} \quad .$$

que, tomando o rotacional,

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{J}_s) + \frac{n_s e^2}{m_s} \nabla \times \mathbf{B} &= \mathbf{0} \quad , \\ -\nabla^2 \mathbf{J}_s + \frac{n_s e^2}{m_s} \nabla \times \mathbf{B} &= \mathbf{0} \quad , \end{aligned}$$

na qual, supôs-se válido que $\nabla \cdot \mathbf{J}_s = \mathbf{0}$. Assim, uma equação análoga a 2.10 pode ser obtida

para a densidade de corrente, utilizando a lei de Ampère:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \mathbf{J}_s &= \frac{n_s e^2}{m_s} \mu_0 \mathbf{J}_s, \\ \nabla^2 \mathbf{J}_s &= \frac{1}{\Lambda^2} \mu_0 \mathbf{J}_s,\end{aligned}$$

Essa equação possui soluções do mesmo tipo de 2.11, indicando que existe uma região limite, na qual a supercorrente possui valor apreciável.

2.2.1 Equação de London Generalizada

No vácuo, dois elétrons interagem apenas de forma repulsiva, devido à interação coulombiana. No entanto, um processo de interação atrativa pode ocorrer no interior de um cristal. Os portadores de carga em um supercondutor são pares de elétrons, conhecidos como *pares de Cooper*. Na teoria microscópica da supercondutividade, os elétrons mais energéticos da distribuição atraem-se mutuamente via interação da rede cristalina.

Todos esses pares de elétrons ocupam o mesmo estado quântico ou nível de energia e sua função de onda é dada por:

$$\Psi(\mathbf{r}) = (n_s/2)^{1/2} e^{i\theta(\mathbf{r})},$$

onde $\theta(\mathbf{r})$ é a fase da função.

Na ausência de campo magnético, tem-se:

$$\mathbf{J}_s = -n_s \mathbf{v}_s e = \frac{i\hbar}{4m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) e,$$

O momento linear de uma partícula que se move em um campo magnético é

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= 2m\mathbf{v}_s, \\ &= -\hbar\nabla\theta.\end{aligned}$$

Substituindo na definição de momento na presença de campo (momento canônico), a saber

$$-\hbar\nabla\theta = 2m\mathbf{v}_s - 2e\mathbf{A},$$

obtem-se a *equação de London generalizada*:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_s &= -n_s e \mathbf{v}_s, \\ &= -\frac{n_s e}{2m} (-\hbar\nabla\theta + 2e\mathbf{A}), \\ &= \frac{1}{\lambda_L} \left(\frac{\hbar\nabla\theta}{2e} - \mathbf{A} \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

2.3 Modelo de Ginzburg-Landau

Em 1950, Ginzburg e Landau descreveram fenômenos magnéticos do ponto de vista termodinâmico. Essa teoria fenomenológica conhecida como “*Modelo de Ginzburg-Landau*”, descreveu a transição de fase supercondutora corretamente [6].

O modelo parte da hipótese de que os elétrons supercondutores podem ser descritos por uma função de onda efetiva Ψ , desde que seja um número complexo da forma

$$\Psi = \Psi |e^{i\theta}| \quad (2.14)$$

e obedeça a

$$\Psi = \begin{cases} 0, & \text{se } T > T_c \\ \Psi(T), & \text{se } T < T_c \end{cases} \quad (2.15)$$

onde T_c é a temperatura crítica.

O parâmetro Ψ , também chamado *parâmetro de ordem*, está associado à densidade de superelétrons por meio de $|\Psi|^2$.

2.3.1 Termodinâmica da Transição de Fase

Considere uma amostra cilíndrica longa de área transversal A e volume $V = AL$, localizada no interior do solenóide da Figura 2.2. O campo aplicado à amostra pode ser obtido por meio da Lei de Ampère $\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = Ni$ e será igual a

$$\mathbf{H} = \frac{N}{L} I e_z \quad (2.16)$$

onde $\frac{N}{L}$ é o número de voltas por metro e I é a corrente. Aumentando a corrente de I para

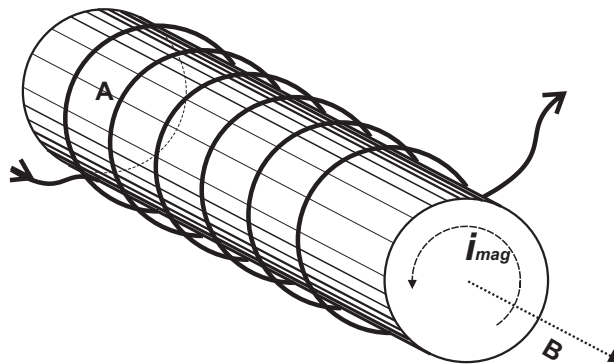


Figura 2.2: Amostra supercondutora cilíndrica localizada no interior de um solenóide.

$I + dI$, o trabalho total será:

$$dW = N\varepsilon I dt,$$

onde $\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt}$ é a *f.e.m* induzida pela mudança do fluxo magnético total através da amostra.

Então,

$$\begin{aligned} dW &= -NI d\Phi, \\ &= -NAI dB, \\ &= -V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B}, \\ &= -\mu_0 V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H}), \end{aligned}$$

onde usamos a identidade $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{M} + \mathbf{H})$ e a equação (2.15).

Para o tratamento termodinâmico de um supercondutor, é mais conveniente usar o par de variáveis magnéticas \mathbf{H}, \mathbf{M} – campo intensidade magnética e magnetização. Desse modo, a primeira Lei da Termodinâmica pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} U &= Q - W, \\ dU &= TdS + \mu_0V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H}), \\ dU &= TdS + \mu_0V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

onde o termo $\mu_0V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{H})$ se refere ao trabalho realizado pela auto-indutância do solenoide e deve ser desprezado. Assim, a energia interna do sistema é uma função da entropia (S) e da magnetização (\mathbf{M}), $U(S, \mathbf{M})$, que não podem ser medidas em laboratório.

Contudo, é possível fazer uma mudança de variável, usando a energia livre de Gibbs $G = A - TS$, onde $A = U - \mu_0V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$ é a entalpia. A energia de Gibbs é a função própria das variáveis \mathbf{H} e T , tornando possível o cálculo da entropia e magnetização por meio de

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad (2.18)$$

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{\mu_0V} \frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}}. \quad (2.19)$$

Logo,

$$\begin{aligned} dG &= TdS + \mu_0V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} - \mu_0V\mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} - \mu_0V\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} - TdS - SdT, \\ dG &= -\mu_0V\mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} - SdT. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Assim, é possível calcular a diferença de energia entre o estado normal (G_n) e supercondutor (G_s). Observe a Figura 2.3 e note que, ao longo da linha vertical, $dT = 0$. Então, usando a equação 2.20, obtem-se:

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \int_0^{H_c} dG = -\mu_0V \int_0^{H_c} (M \cdot dH).$$

Devido ao efeito Meissner, $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, logo

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

No campo crítico há o equilíbrio termodinâmico, ou seja,

$$G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c). \quad (2.21)$$

No estado normal $\mathbf{M} = 0$, e supondo que exista estado normal quando $\mathbf{H}_c \rightarrow 0$, então

$$G_n(T, \mathbf{H}_c) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \int_0^{\mathbf{H}_c} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} = 0.$$

Logo, a diferença entre a energia de Gibbs no estado supercondutor e o estado normal será:

$$G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = -\mu_0 V \frac{\mathbf{H}_c^2}{2},$$

ou seja, houve redução da energia, $\Delta G < 0$, e o estado supercondutor é estável. A quantidade $\mu_0 V \frac{\mathbf{H}_c^2}{2}$ é chamada *energia de condensação*.

Como já visto,

$$\begin{aligned} G_s(T, \mathbf{H}_c) &= G_n(T, \mathbf{H}_c), \\ dG_s(T, \mathbf{H}_c) &= dG_n(T, \mathbf{H}_c). \end{aligned}$$

Com 2.20 ,

$$-\mu_0 V \mathbf{M}_s \cdot d\mathbf{H} - S_s dT = -\mu_0 V \mathbf{M}_n \cdot d\mathbf{H} - S_n dT.$$

Mas, no estado supercondutor tem-se o efeito Meissner e $\mathbf{M}_s = -\mathbf{H}$, enquanto no estado normal não há magnetização, logo

$$\begin{aligned} \mu_0 V \mathbf{H}_c \cdot d\mathbf{H}_c - S_s dT &= -S_n dT, \\ S_s - S_n &= \mu_0 V \mathbf{H}_c \cdot \frac{d\mathbf{H}_c}{dT}. \end{aligned}$$

O termo $\frac{d\mathbf{H}_c}{dT}$ é menor que zero, logo a entropia do estado supercondutor é menor que a do estado

normal.

Além disso,

$$\Delta Q = T(S_s - S_n) < 0 \quad ,$$

o que indica que ocorre gasto de energia entre as fases durante a transição a temperatura constante, sendo assim uma transição de 1ª ordem. Analogamente, na temperatura crítica T_c , na qual $\mathbf{H}_c = 0$, é possível constatar que $\Delta Q = 0$, implicando numa transição de 2ª ordem – sem gasto de energia.

2.3.2 Equações de Ginzburg-Landau

Como visto nas equações 2.14 e 2.15, o modelo de Ginzburg-Landau considera que a supercondutividade pode ser descrita por um parâmetro de ordem Ψ , associado a densidade de superelétrons $|\Psi|^2$. Com efeito, para um supercondutor em um campo externo uniforme, pode-se assumir que a energia livre do estado supercondutor difere do metálico por uma quantidade que pode ser escrita em série de potências de $|\Psi|$:

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

onde o quarto termo está relacionado à energia cinética e os dois últimos representam a densidade de energia magnética, sendo \mathbf{H}_0 o campo externo aplicado e \mathbf{A} é o potencial vetor.

Então, integrando no volume do supercondutor, pode-se obter:

$$\delta G_s = \int_V \left[a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi - 2e \mathbf{A} \Psi \right|^2 + \frac{(\nabla \times \mathbf{A})^2}{2\mu_0} - (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot \mathbf{H}_0 \right] d^3r = 0, \quad (2.22)$$

que, usando o método variacional, ou seja, fazendo $\Psi(r)$ e $A(r)$ invariantes e $\Psi^*(r)$ variante:

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

A equação anterior tem como solução:

$$a\Psi + 2b\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m}(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2 \cdot \Psi = 0 \quad (2.23)$$

$$(-i\hbar\nabla\Psi - 2e\mathbf{A}\Psi) \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (2.24)$$

As equações 2.23 e 2.24 são, respectivamente, a *primeira equação* geral do modelo de Ginzburg-Landau para Ψ e sua condição de contorno.

Fazendo o mesmo cálculo variacional para o potencial vetor \mathbf{A} variante, é possível encontrar:

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

Esta equação tem como solução

$$\mathbf{J}_s = i\hbar e [\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*] - \frac{2e^2\mathbf{A}}{m}|\Psi|^2. \quad (2.25)$$

A equação 2.25 é conhecida como *segunda 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.

$$\mathbf{J}_s = \frac{2n_s e^2}{m} \left\{ \frac{\hbar\nabla\theta}{2e} - \mathbf{A} \right\}. \quad (2.26)$$

Nesse caso, os portadores de carga são os pares de Cooper, o que significa que $m \rightarrow 2m$.

Portanto,

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{\lambda_L} \left\{ \frac{\hbar\nabla\theta}{2e} - \mathbf{A} \right\}. \quad (2.27)$$

Essa é a já mencionada *Equação de London Generalizada*. Para $\theta = 0$, esta equação se torna a

equação proposta pela teoria de London.

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{A}}{\lambda_L}. \quad (2.28)$$

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.

2.3.3 Energia de Superfície (supercondutores do Tipo I e II)

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

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{+\infty} (g_{sH} - g_n) dx \quad (2.29)$$

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

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\Phi_0}{\sqrt{2\pi}} \left(\left(\frac{\xi}{\Lambda_L} \right) \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{H(H - H_c)}{2H_c^2 \Lambda_L \xi} \right) \right] dx \quad (2.30)$$

onde $\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{4m|a(T)|} \right)$, é chamado comprimento de coerência.

A equação 2.30 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 $\xi > \Lambda_L$. Para $\sigma_{ns} < 0$ resulta $\xi < \Lambda_L$.

Define-se aqui o *parâmetro de Ginzburg-Landau* como

$$\kappa = \frac{\Lambda_L}{\xi}. \quad (2.31)$$

Portanto, se $\xi > \Lambda_L$, tem-se $\kappa < 1$, 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 [41] 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.

Os supercondutores do Tipo I são metais puros, que apresentam transição abrupta ao estado normal, com baixos valores de campo crítico e de temperatura crítica e por isso não tem muita aplicação prática, é o caso do *Hg* e do *Al*, por exemplo.

Os supercondutores do Tipo II, por sua vez, são em princípio ligas cerâmicas, e a partir de 1986 cupratos com altos valores de T_c . Nesse tipo de supercondutor, a transição não ocorre abruptamente como ocorre nos do Tipo I, por isso apresentam dois valores de campo crítico (Figura 2.3). Campos aplicados que possuam valores inferiores a H_{c1} são completamente anulados pelo efeito Meissner, e esta região é conhecida como estado Meissner. Entre os dois valores de campo crítico, os campos aplicados são parcialmente anulados, mas a amostra mantém as características elétricas supercondutoras. Esta região é denominada de estado *misto* ou estado de *vórtices*. Por outro lado, quando o campo aplicado ultrapassa H_{c2} a amostra volta ao estado normal, perdendo assim todas as propriedades da supercondutividade.

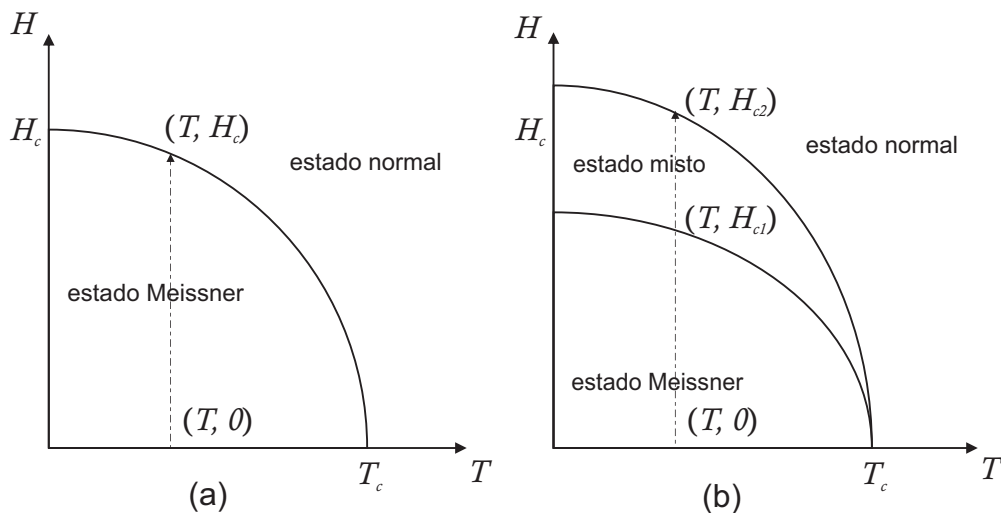


Figura 2.3: Comportamento do campo crítico aplicado a um supercondutor do tipo I e do tipo II [27].

O surgimento de domínios normais no interior de um supercondutor do Tipo I, para o qual $\sigma_{ns} > 0$, aumentaria sua energia livre. Além disso, o aparecimento de uma superfície normal-supercondutora também contribuiria para o aumento energético do material. Por esse motivo, em supercondutores do Tipo I, não surgem domínios normais, apresentando apenas o estado Meissner e normal. Já para supercondutores do Tipo II, para os quais $\sigma_{ns} < 0$, o surgimento de

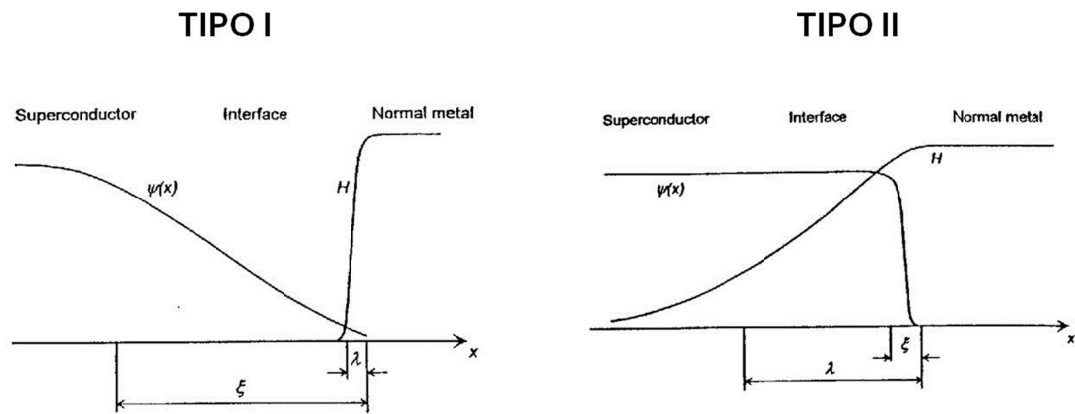


Figura 2.4: Variações espaciais do parâmetro de ordem ψ e do campo magnético H na vizinhança da interface Normal-Supercondutor [40].

domínios normais diminuem a energia livre, desde que o acréscimo de energia devido ao interior dos domínios normais não seja maior que a energia de superfície normal–supercondutora da amostra.

Capítulo 3

CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS DE Sm-123

Um dos sistemas cerâmicos mais estudados na supercondutividade é o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ (Y-123). Este composto apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica e, quando está devidamente oxigenado, sua T_c é da ordem de 94 K. Neste material os elementos Y e Ba intercalam os planos de cobre-oxigênio (CuO_2). Como já mencionado, após a descoberta do sistema Y-123, novos compostos foram propostos apenas substituindo o elemento Y por La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Dy ou Lu [42].

A substituição do elemento Y, no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ por elementos de terras-raras, não provoca mudanças significativas nas propriedades supercondutoras. Quimicamente, a substituição é possível devido à igualdade do estado de oxidação entre os íons Y^{3+} e os íons de terras-raras que formam o óxido de terras-raras [42]. Além disso, existe uma similaridade dos raios iônicos. Caso um raio iônico seja menor que o raio do íon Y^{3+} , não ocorre a estabilização da ligação química [42]. Por fim, nestes compostos a fase TR-123 apresenta T_c com valores entre 93K-95K e densidade de corrente da ordem de 10^4 ou $10^5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ em 77K [43].

A cerâmica Sm-123 é um supercondutor do tipo II ($\kappa > 1$) e a estrutura cristalina segue o esquema da Tabela 3.1. Esta cerâmica é denominada tipo perovskita, um arranjo especial de sólido com parâmetros de rede que podem variar e modificar as propriedades elétricas e magné-

ticas do composto. Em particular variando o estado de oxidação dos planos CuO_2 , modifica-se o portadores de carga e se altera as propriedades da supercondutividade [32].

Tabela 3.1: Esquema da estrutura cristalina do Sm-123.

CAMADA DE LIGAÇÃO
CAMADA DE CONDUÇÃO COM PLANOS CuO_2
CAMADA DE LIGAÇÃO
CAMADA DE CONDUÇÃO COM PLANOS CuO_2
CAMADA DE LIGAÇÃO

A camada de CuO_2 fornece a característica metálica para material no estado normal. Esta camada também é responsável pela supercorrente abaixo da T_c . No processo de síntese procura-se variar a pressão parcial de oxigênio com finalidade de variar a valência do cobre [44].

A camada de ligação é denominada reservatório de cargas porque fornece as cargas para formação dos pares de Cooper. Além disso, a camada de ligação controla a distância entre os planos CuO_2 e é responsável tanto pela anisotropia da cerâmica Sm-123 como das outras cerâmicas supercondutoras [45]. Isto significa que os comprimentos de London planar e perpendicular são diferente e, da mesma forma, os comprimentos de coerência são distintos [45].

As cerâmicas supercondutoras de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Sm-123) podem apresentar estrutura cristalina tetragonal ou ortorrômbica, o que influencia diretamente nas propriedades supercondutoras. A fase ortorrômbica, por exemplo, em geral apresenta maiores valores de temperatura crítica. A Figura 3.1 mostra uma ilustração da fase ortorrômbica do Sm-123.

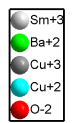
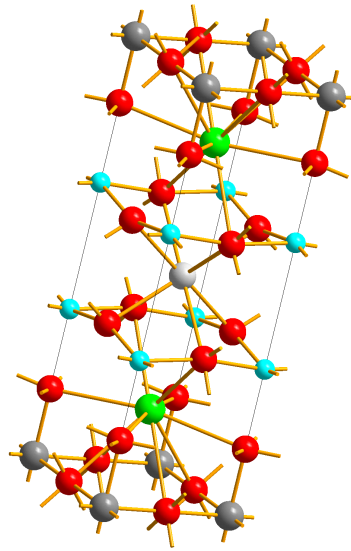


Figura 3.1: Estrutura ortorrômbica da cerâmica supercondutora de Sm-123.

Capítulo 4

MATERIAS E MÉTODOS UTILIZADOS

4.1 Difração de Raios X

Neste trabalho a difração de raios X foi utilizada para acompanhar o processo de síntese do supercondutor. O procedimento adotado avaliou a(s) fase(s) presente(s) em cada amostra, comparando o difratograma de raios X com uma base de dados cristalográficos.

4.1.1 Método do pó

As medidas foram realizadas utilizando o método do pó. Nesse método usam-se raios X monocromáticos, com ângulo de incidência variável. Quando o ângulo for tal que a condição de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta,$$

seja satisfeita para um dado valor de θ , haverá uma difração de Bragg correspondente.

Devido aos monocristais, que formam o pó, possuem os eixos cristalográficos orientados aleatoriamente, característica de material policristalino, existem certos tipos de grãos que promovem a interferência construtiva para um dado valor de ângulo, originando picos de difração de Bragg para esta posição angular. Assim quanto mais fino o pó e aleatória for a orientação dos cristais, melhor será o resultado para difração de raios X.

4.1.2 Aparato Experimental

Os difratogramas de raios X foram feitos no difratômetro de marca Rigaku, modelo Última IV da Figura 4.1, que está vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, cuja radiação é $CuK\alpha$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.



Figura 4.1: Difratômetro de raios X vinculado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica [46].

4.2 Susceptibilidade Magnética

As amostras foram submetidas à medida de suscetibilidade magnética ac χ_{ac} , para avaliação das características supercondutoras das mesmas.

O termo susceptibilidade foi introduzido por William Thomson em 1872 [47]. Segundo ele 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. O que pode ser escrito de forma mais sucinta como:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H} \quad (4.1)$$

onde χ_m é a susceptibilidade magnética.

Para $\chi_m > 0$, a indução magnética se reforça com o aumento do campo e o material é dito *paramagnético*. Na verdade, para esse tipo de material, prevalece a *lei de Curie*, que determina uma relação entre a temperatura e a susceptibilidade magnética.

Já para o caso de $\chi_m < 0$, a indução magnética decresce com o aumento do campo aplicado e o material é chamado *diamagnético*. Como ocorre para os supercondutores quando a temperatura é inferior a T_c .

Na verdade, isso é válido para valores pequenos de χ_m e nos casos em que a magnetização se comporta de forma linear com relação ao campo externo. Desse modo, em material paramagnético a magnetização devida a um campo externo é aproximadamente igual em magnitude, direção e sentido a esse mesmo campo, enquanto que para uma amostra diamagnética a magnetização tem sentido oposto ao do campo aplicado.

Porém, há casos nos quais a magnetização não se comporta de forma linear com relação ao campo externo, trata-se dos materiais *ferromagnéticos*, que incluem os *ferrimagnéticos* e os *antiferromagnéticos*. Para estes materiais a susceptibilidade magnética χ_m apresenta valores bastante grandes e não depende apenas do campo magnético aplicado, mas também da história pregressa da amostra, ou seja, da forma como foi preparada [39].

4.2.1 Aparato Experimental

As curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura foram obtidas através do aparato experimental esquematizado na Figura 4.2. Ao porta amostra foi conectado um termopar. O *Lock in Amplifier* utilizado foi da marca *Stanford*, modelo SR830. A voltagem foi obtida com um nanovôlmetro da marca *Kethley* modelo 196.

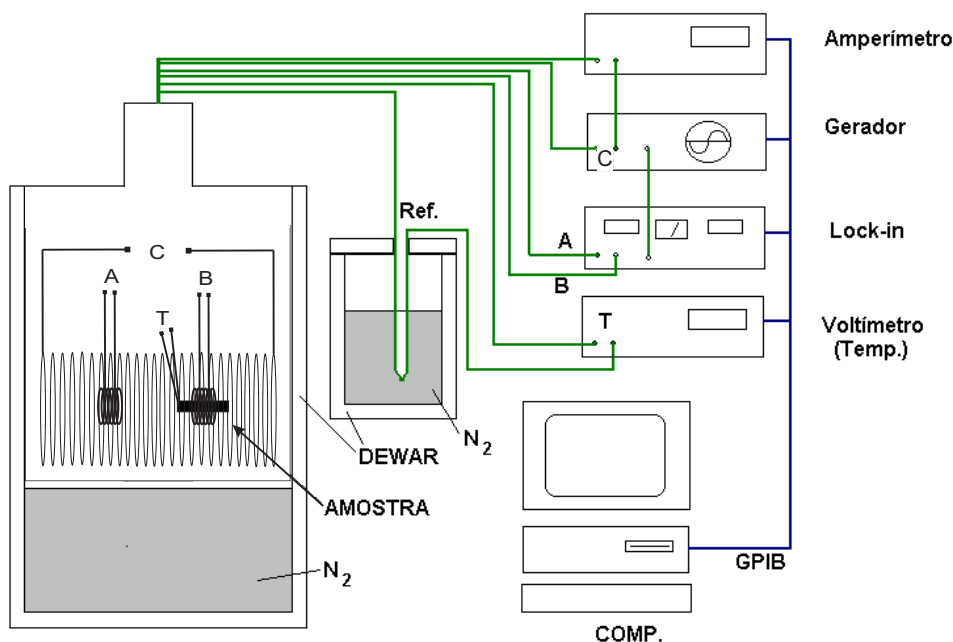


Figura 4.2: Aparato experimental para as medidas de susceptibilidade magnética ac. As bobinas secundárias indicadas pelas letras A e B estão em série e com sentido de enrolamento invertido uma em relação a outra [48].

O sistema de medida consiste de uma bobina indutora (C) que envolve duas bobinas sensoras (A e B) para captação do sinal-resposta induzido pela amostra. As bobinas sensoras 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 ($H_a = 8 \text{ A/m}$) utilizando frequências iguais ($\nu = 448 \text{ Hz}$) para todas as amostras. Todas as amostras foram pulverizadas e peneiradas em atmosfera inerte com o objetivo de não contaminar o composto com CO_2 e umidade.

4.2.2 Medida de Susceptibilidade Magnética Ac

Suponha que haja um material a ser analisado em uma das bobinas sensoras do suscetômetro.

O campo magnético aplicado pela bobina indutora possui a forma

$$\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 \cos(\omega t)\mathbf{j},$$

e induz nas bobinas sensoras campos do tipo

$$\mathbf{B}_A = \mu \mathbf{H}_A(t), \quad (4.2)$$

$$\mathbf{B}_B = \mu_0 \mathbf{H}_B(t). \quad (4.3)$$

Se não houver material dentro da bobina sensora, a diferença $\mathbf{B}_A - \mathbf{B}_B$ entre os campos induzidos será nula. Contudo, se o material analisado for magnético, essa diferença será diferente de zero, gerando um sinal que será recebido pelo *Lock in*. Assim, à medida de interesse para esse problema é a de diferença de magnetização entre duas bobinas, em que uma encontra-se preenchida por um material. Logo:

$$\frac{|\mathbf{B}_A| - |\mathbf{B}_B|}{|\mathbf{B}_B|} = \frac{\mu |\mathbf{H}_A| - \mu_0 |\mathbf{H}_B|}{\mu_0 |\mathbf{H}_B|} = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \chi. \quad (4.4)$$

Sabe-se que a força eletromotriz é, por definição,

$$\epsilon = -A \frac{d\mathbf{B}}{dt}.$$

Então, multiplicando pelas áreas A das duas bobinas (que são iguais), derivando em relação ao tempo as equações 4.2 e 4.3 e substituindo em 4.4, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\epsilon_B} &= \frac{A \frac{d\mathbf{B}_A}{dt} - A \frac{d\mathbf{B}_B}{dt}}{A \frac{d\mathbf{B}_B}{dt}} = \frac{\mu \omega \sin(\omega t) |\mathbf{H}_A| - \mu_0 \omega \sin(\omega t) |\mathbf{H}_B|}{\mu_0 \omega \sin(\omega t) |\mathbf{H}_B|}, \\ &= \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}, \\ &= \chi. \end{aligned}$$

Ou ainda,

$$\chi = \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\epsilon_B} = \frac{V_A - V_B}{V_B}. \quad (4.5)$$

Dessa forma a susceptibilidade pode ser calculada apenas com a diferença de tensão nas bobinas sensoras.

4.2.3 Modelo de partícula para a medida de susceptibilidade

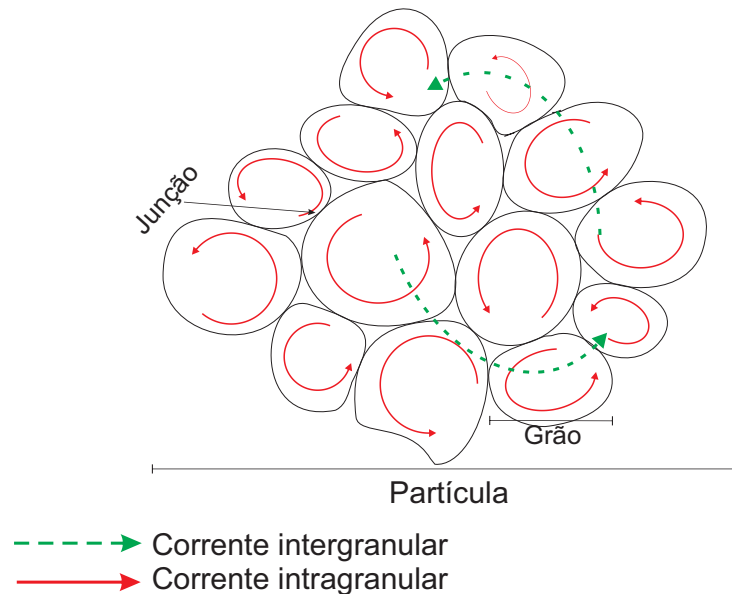


Figura 4.3: Esquema de partícula formada por grãos de tamanhos diferentes, através da qual fluem as correntes intergranular e intragranular.

O modelo de como a corrente elétrica se propaga em uma partícula supercondutora utilizado está esquematizado na Figura 4.3. Nesse modelo, define-se partícula como um conjunto de grãos e grão como um conjunto de monocristais cujas discordâncias angulares são menores que $\cong 5^\circ$. Além disso, é possível identificar dois tipos de correntes no interior da partícula: corrente intergranular, que percola a partícula, passando de um grão para outro; e corrente intragranular, também chamada corrente de blindagem, localizada dentro do grão.

A medida de susceptibilidade magnética fornece a informação do quão blindado está o supercondutor, por isso apenas a corrente de intragranular precisa ser detectada durante a medida. Para que isso ocorra, as amostras supercondutoras são analisadas em forma de pó, com partículas de diâmetro máximo de $38\mu m$, assim, rompem-se as ligações entre grãos evitando a corrente percolativa intergranular.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura fornece informações sobre tamanho, geometria e empacotamento dos grãos, que são essenciais para entender as propriedades de transporte de energia do composto. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons de alta energia (em geral, entre 1 e 50KV) e pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra. Isto é, no modo de varredura, o feixe pode penetrar poucos micrometros da amostra dependendo de sua voltagem e da composição da amostra.

O MEV convencional apresenta uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo, conforme pode ser observado no esquema da Figura 4.4

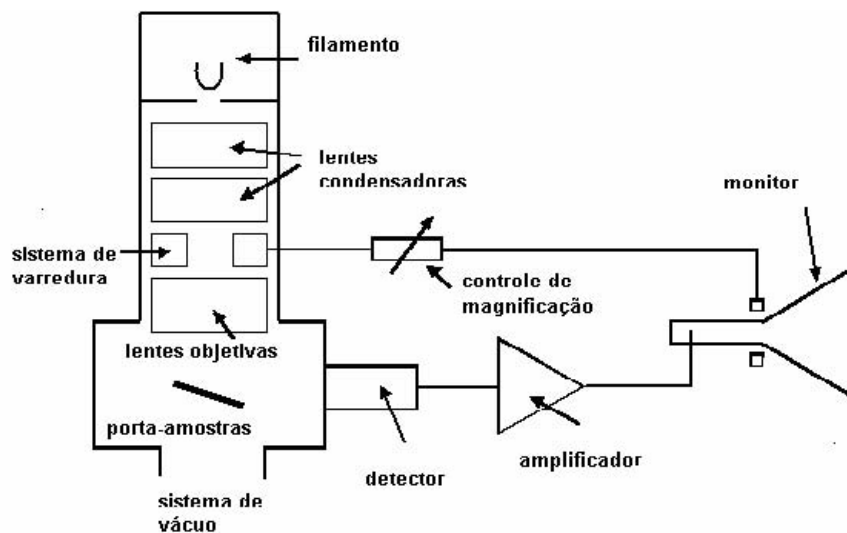


Figura 4.4: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV [49].

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. 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 μA .

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 (SE – *secondary electron*) no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com os elétrons fracamente ligados da amostra. Estes elétrons são de baixa energia ($< 50 \text{ eV}$), e formam imagens com alta resolução (3 - 5 nm). Por esse motivo, essas imagens podem revelar detalhes finos da superfície da amostra.

Os elétrons retroespalhados (BSE – *backscattering electron*) são produzidos por espalhamento elástico. Após numerosas colisões, estes elétrons 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, o sinal desses elétrons é fortemente dependente do número atômico dos elementos da amostra, possibilitando diferentes contrastes em regiões de diferentes composições químicas.

4.3.1 Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDE)

A técnica de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDE) também foi utilizada para confirmar a composição química das amostras. Essa técnica considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética ν pela relação $E = h\nu$, 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.

4.3.2 Aparato Experimental



Figura 4.5: Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS EVO 40, pertencente ao Laboratório de Análise de Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizadas nesse trabalho foram obtidas em um microscópio eletrônico ZEISS EVO 40 (Figura 4.5), do Laboratório de Análise de Superfície de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo.

4.3.3 Estimativa do tamanho médio de 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. Os resultados obtidos foram dispostos em histogramas, com cada um dos quais foi possível ajustar uma função de densidade da distribuição contínua Gama [50]. Assim,

$$f(x) = \begin{cases} \frac{\lambda^\eta}{\Gamma(\eta)} x^{\eta-1} e^{-\lambda x}, & \text{se } x \geq 0, \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (4.6)$$

onde $\Gamma(\eta)$ é conhecida como função gama, a saber:

$$\Gamma(\eta) = \begin{cases} \int_0^{\infty} u^{\eta-1} e^{-u} du, & \text{se } \eta \in \mathfrak{R}, \\ (\eta - 1)!, & \text{se } \eta \in \mathbb{Z}. \end{cases} \quad (4.7)$$

Como a distribuição gama é unilateral, frequentemente ela é utilizada em modelos que descrevem quantidades físicas que somente tomam valores positivos, onde os parâmetros λ e η (supõe-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 η e λ podem ser utilizados para o cálculo da média μ e do desvio padrão σ_{padro} da distribuição, a partir do qual pode-se calcular a incerteza estatística σ_e (veja Apêndice B) da medida.

$$\mu = \frac{\eta}{\lambda} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma}{\sqrt{N}}\right)^2 + 0,005^2}, \quad (4.8)$$

$$\sigma_{padro} = \sqrt{\frac{\eta}{\lambda^2}}. \quad (4.9)$$

onde N é a quantidade total de medidas de tamanho de junção realizadas para cada amostra. Os parâmetros μ e σ_{padro} são muito importantes para o problema da contagem de junções entre grão, já que representam respectivamente, o valor médio de junção e a dispersão de tamanho de grão. A relevância dessas grandezas será verificada mais adiante neste trabalho.

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 [45], melhorando a precisão nas medidas de contorno de grão, conforme visto na Figura 4.6, o que gerou uma incerteza sistemática $\sigma_s = 0,005$. 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 μm).

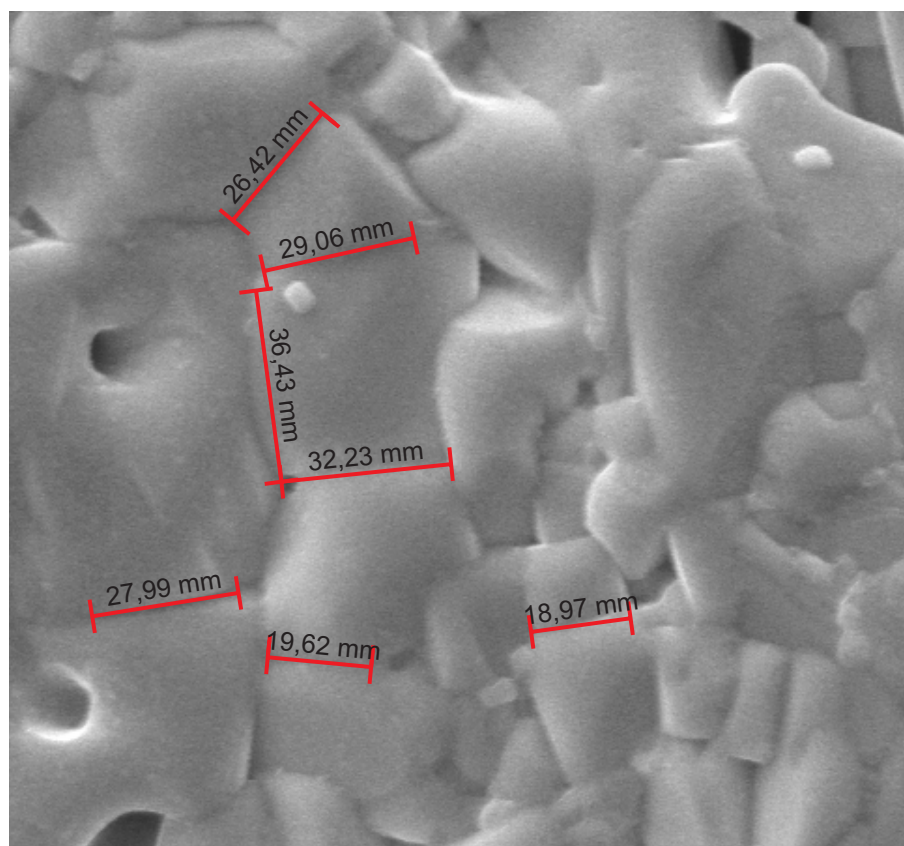


Figura 4.6: Parte ampliada de uma das micrografias da amostra C como exemplo de contagem dos segmentos de retas que caracterizam as junções entre grãos.

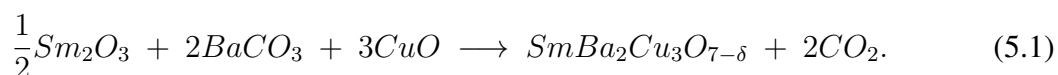
Capítulo 5

PREPARAÇÃO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1 Preparação e Síntese das Amostras

5.1.1 Precursor

As três amostras de Sm-123 utilizadas neste trabalho foram preparadas através de uma reação de estado sólido a partir dos óxidos CuO e Sm₂O₃ e do carbonato BaCO₃, utilizando a seguinte proporção:



A porcentagem ideal (ou fração mássica) de cada reagente que forma o supercondutor é mostrada na Tabela 5.1, cujo cálculo foi obtido utilizando as massas molares dos átomos da reação.

Tabela 5.1: Porcentagem ideal de cada reagente que forma o supercondutor

Átomo	Massa molar	Fração Mássica
Sm	150,4 g	21%
Ba	137,3 g	38%
Cu	63,6 g	26%

As massas foram misturadas em um almofariz de ágata por cerca de 1h e em seguida, os pós resultantes da mistura foram compactados utilizando um pastilhador cilíndrico a uma pressão de 1,5 tonelada durante 3 minutos.

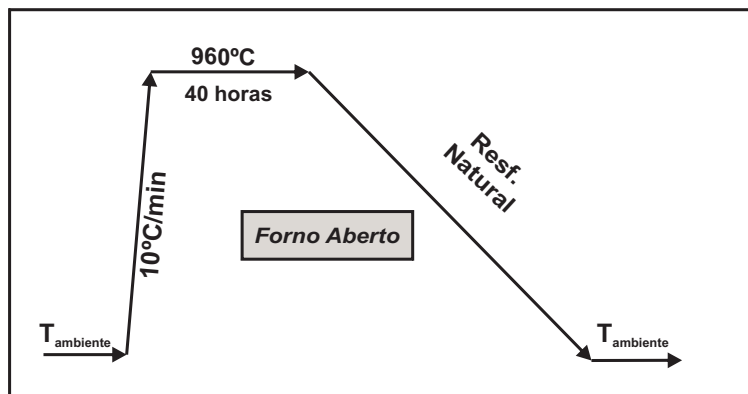


Figura 5.1: Tratamento térmico do precursor.

As amostras pastilhadas foram levadas ao forno EDG10PS, disponível no Laboratório de Fenômenos de Transporte do Departamento de Física da UFES, para a preparação do precursor. O tratamento térmico do precursor foi mantido no patamar de temperatura de 960°C por 40 h, a uma atmosfera ambiente, conforme ilustra a Figura 5.1.

5.1.2 Síntese do supercondutor

Para a síntese do supercondutor, 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. Em todos os casos, o precursor obtido foi novamente macerado e pastilhado mantendo o mesmo padrão usado anteriormente.

Amostra A

Somente o precursor desta amostra foi submetido a 7 tratamentos térmicos, para cada um dos quais o precursor foi macerado e pastilhado e em seguida levado ao forno, como descrito na Subseção 5.1.1. Em seguida, a amostra foi levada ao forno por 72 h a uma temperatura de 1060°C e depois por 24 h a uma temperatura de 520°C . Na síntese, foi usada uma atmosfera

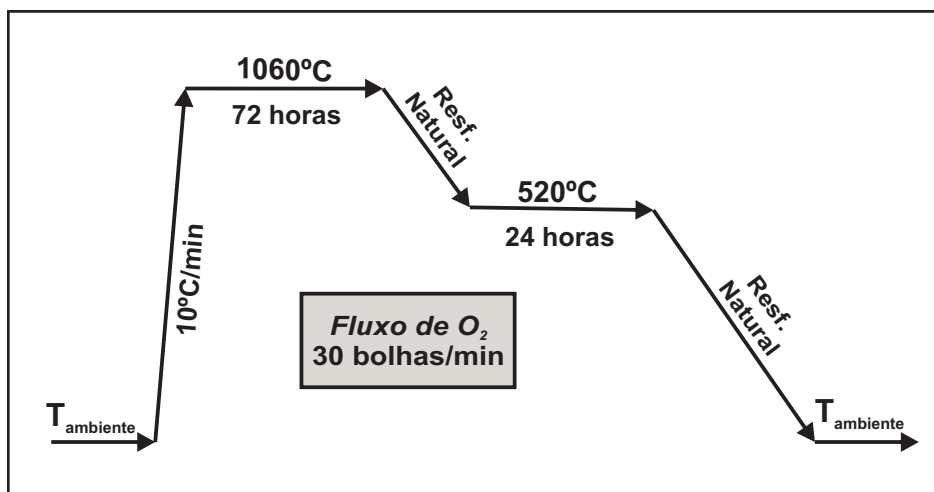


Figura 5.2: Tratamento térmico realizado para a síntese da amostra A.

controlada sob fluxo de oxigênio de 30 bolhas por minuto. A Figura 5.2 ilustra o tratamento térmico da amostra A.

Amostra B

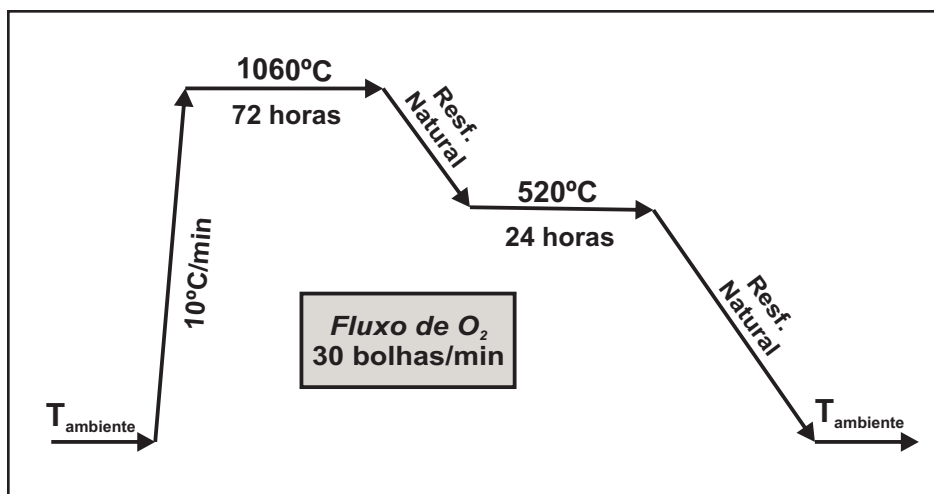


Figura 5.3: Tratamento térmico da amostra B.

Neste caso, a amostra foi levada ao forno por 72 h a uma temperatura de 1060°C e depois por 24 h a uma temperatura de 520°C . Na síntese, foi também usada uma atmosfera controlada sob fluxo de oxigênio de 30 bolhas por minuto. A Figura 5.3 ilustra o tratamento térmico da amostra B.

Amostra C

Para a série de amostras C, adotou-se um tratamento térmico diferente, Figura 5.4. Primeiramente, a amostra foi levada ao forno por 5 minutos a uma temperatura de 900°C, em seguida, reduziu-se a taxa de aquecimento até que atingisse a temperatura de 1060°C, na qual permaneceu por apenas 30 minutos. Por último, resfriou-se até o patamar de 520°C, no qual permaneceu por 24h. Na síntese, foi usada uma atmosfera controlada com fluxo de oxigênio de 60 bolhas por minuto.

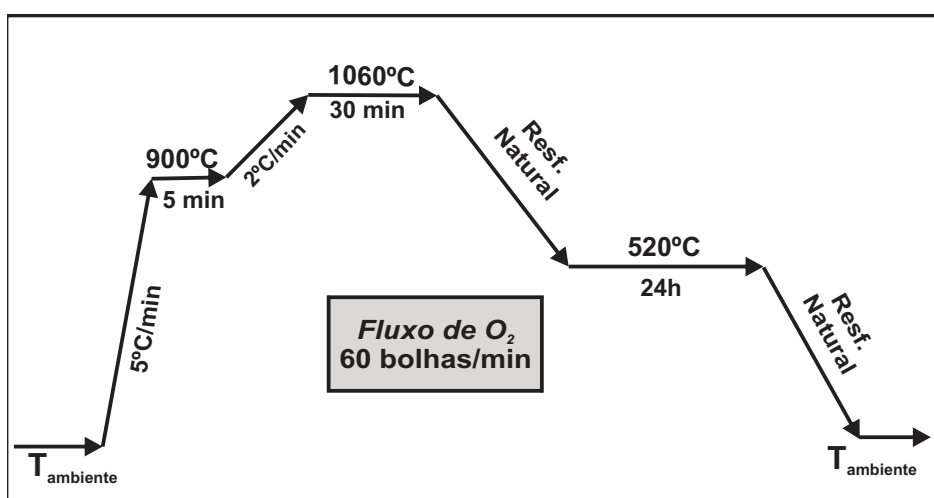


Figura 5.4: Tratamento térmico da amostra C.

5.2 Caracterização da Cerâmica

5.2.1 Difração de Raios X

As amostras foram maceradas em almofariz de ágata e selecionadas em peneira de malha de 325 Mesh, apresentando granometria de 100 μm . Em seguida, foram submetidas à difração de raios X, em que a temperatura ambiente foi de 21°C. O resultado da difratometria segue resumido para cada amostra na Figura 5.5.

Estes difratogramas revelaram que a fase supercondutora foi estabelecida com sucesso, porém com resíduos de impurezas do tipo $BaCuO_2$. Além disso, as amostras apresentaram estruturas

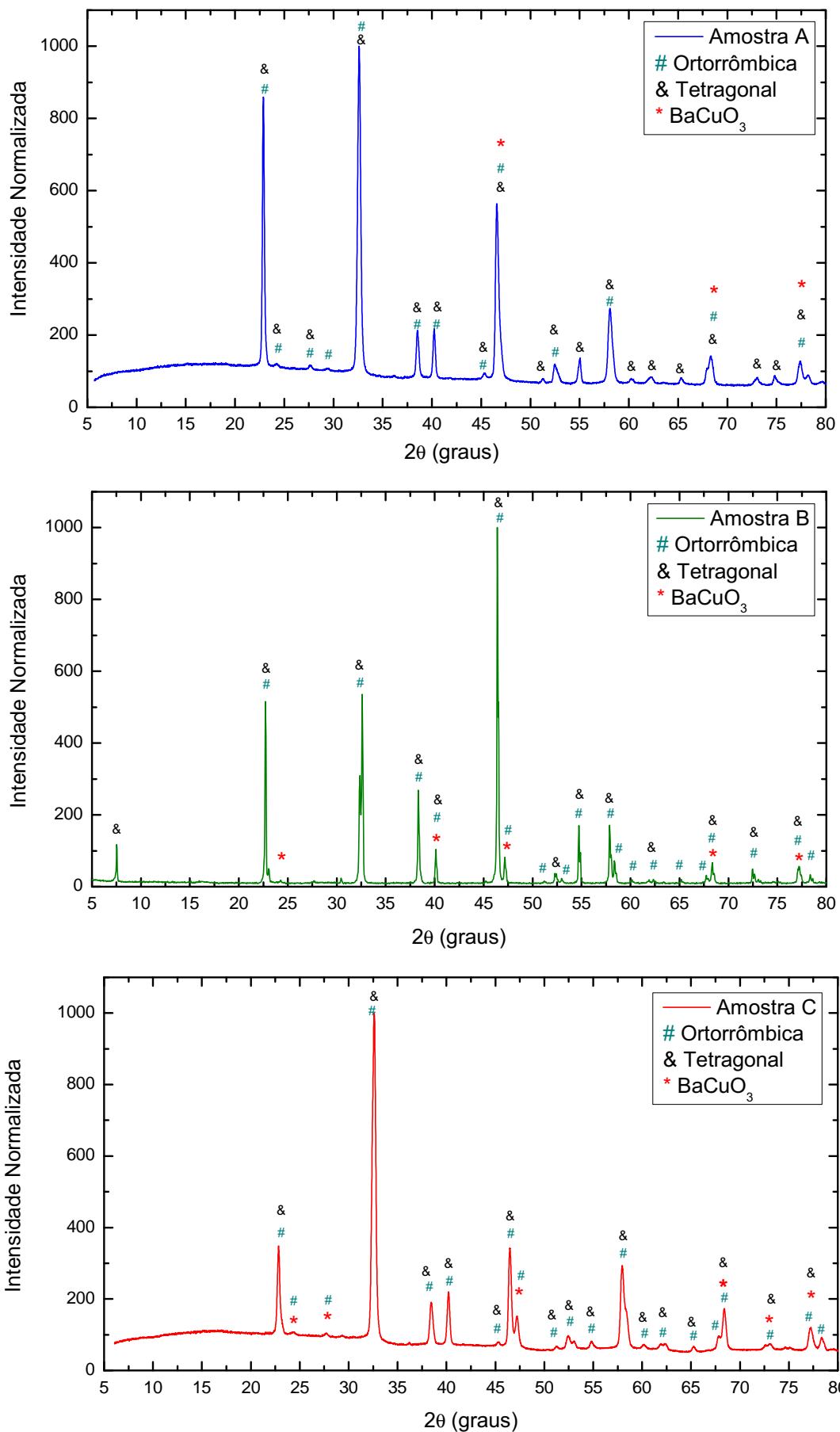


Figura 5.5: Difratomogramas de raios X das amostras A, B e C.

predominantemente ortorrômbricas, mas com alguns picos tetragonais, o que sugere a existência de dois valores para a temperatura crítica, conforme será visto na Seção 5.2.4.

As porções das fases Sm-123 e dos resíduos foram quantificados e seguiram o mesmo procedimento adotado por Passos [48]. As intensidades dos difratogramas experimentais foram analisados com a base de dados do programa PCPDF-Win 2.1 (Powder Diffraction File – 1998) [51]. As fichas PDF utilizadas foram as seguintes:

1. Ficha 41-171 para identificar a fase Sm-123 com simetria ortorrômbrica;
2. Ficha 45-0151 para identificar a fase Sm-123 com simetria tetragonal;
3. Ficha 42-0067 para identificar a composição BaCuO_{2+x} ;

Os resultados iniciais estão descritos de forma global na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Análise global dos difratogramas de raios X das amostras com diferentes tratamentos térmicos.

Fases	A	B	C
% _{massa} Ortorrômbrico	74	91	89
% _{massa} Tetragonal	10	6	7
% _{massa} BaCuO_{2+x}	6	2	2
% _{massa} Não Identificados	10	1	2

5.2.2 MEV e EDE

Uma amostra de cada tipo foi separada e levada para a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no microscópio Zeiss disponível no laboratório de Caracterização de Superfície de Materiais da Universidade Federal do Espírito Santo. As imagens encontram-se nas Figuras 5.6, 5.7, e 5.8, que revelam amostras bem compactas e sugerem precipitações de segunda fase. Além disso, é possível notar que a amostra B fundiu e apenas as amostras A e C foram orientadas.

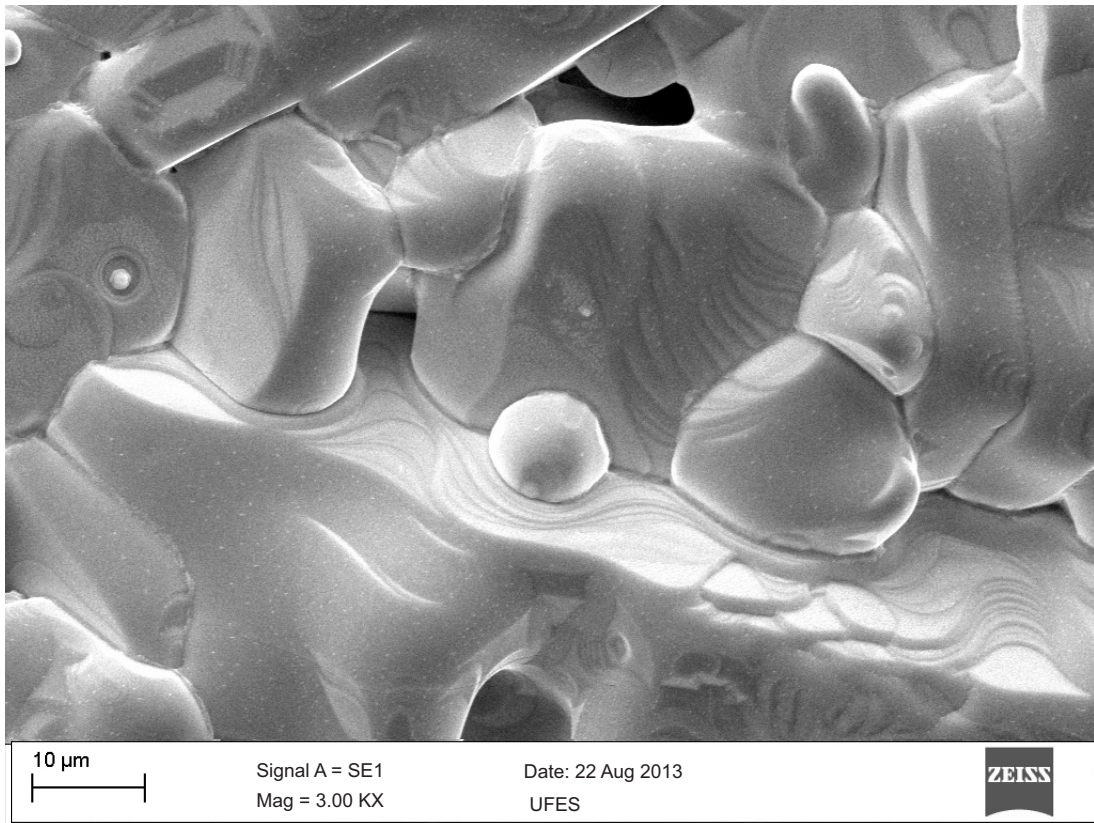


Figura 5.6: Micrografia da amostra A.

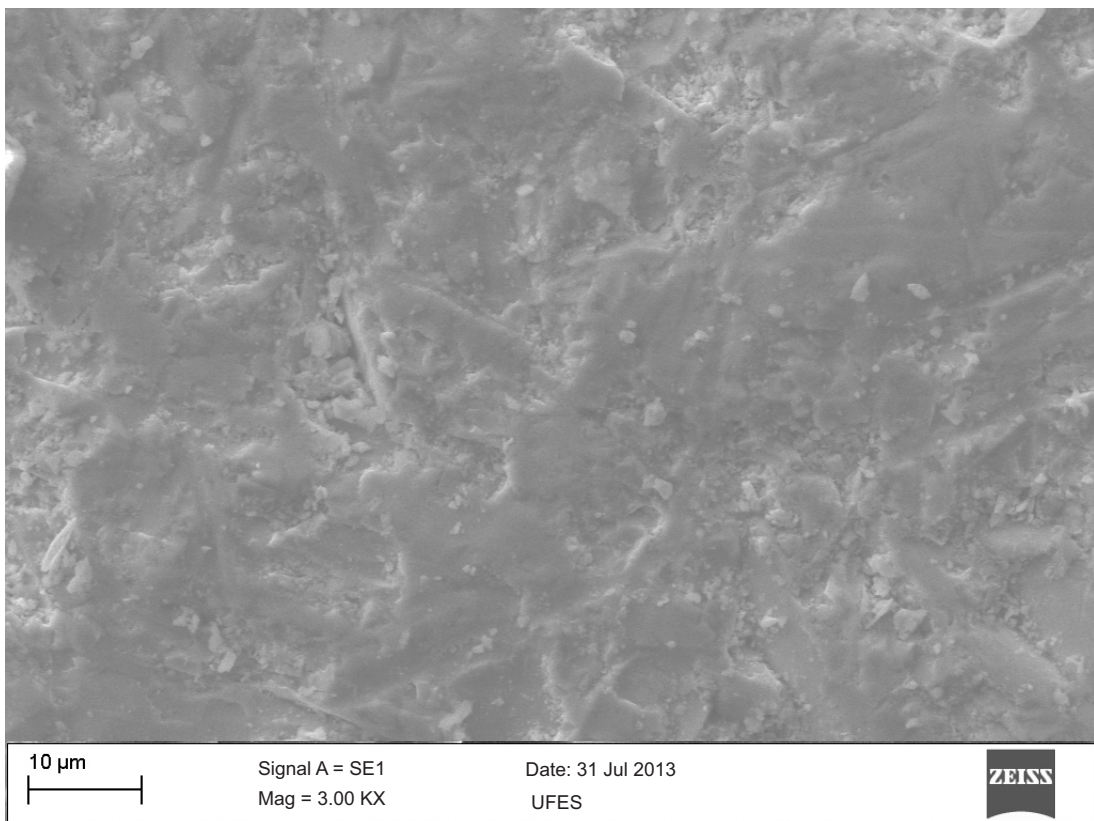


Figura 5.7: Micrografia da amostra B.

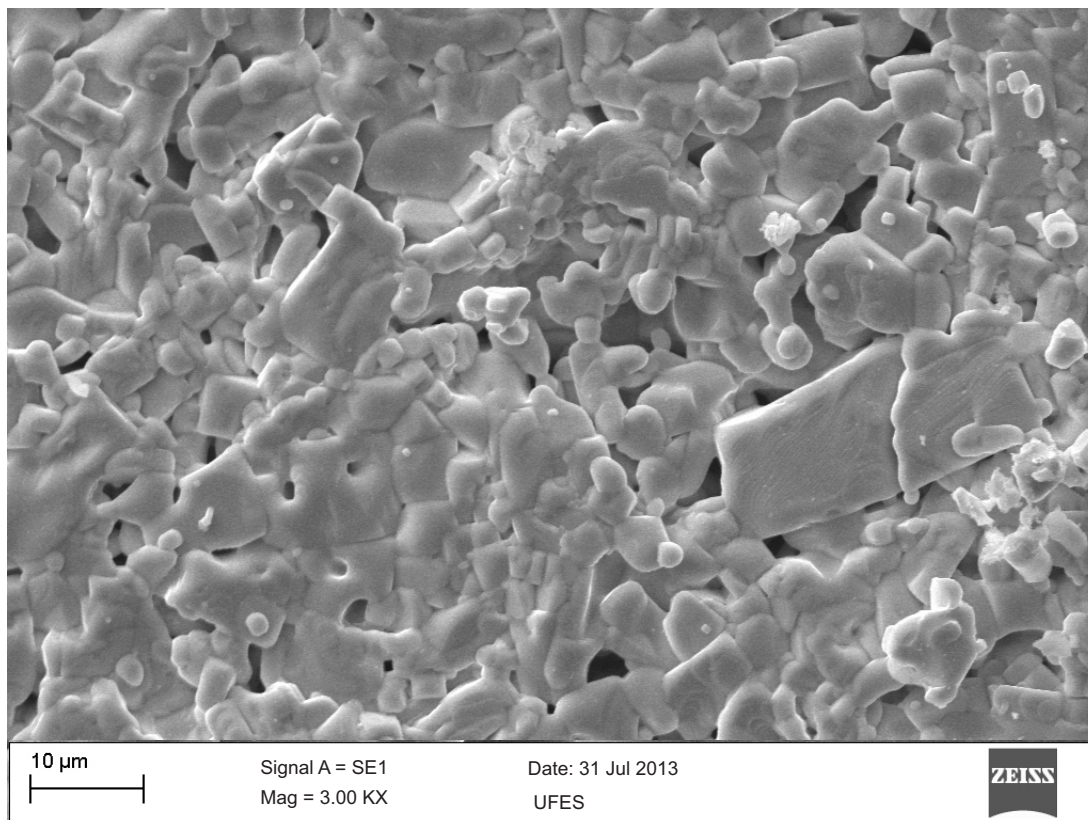


Figura 5.8: Micrografia da amostra C.

Através das espectroscopias de raios X por dispersão de energia (EDE) foi possível confirmar a estequiometria dos elementos Sm, Ba e Cu presentes nas três amostras. Os resultados da análise semi-quantitativa estão dispostos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Estequiometria obtida por meio da EDE.

Amostra	Centro de Grão	Borda de Grão
A	$Sm_{1,02}Ba_{1,80}Cu_{2,83}O_{1,71}$	$Sm_{1,12}Ba_{2,16}Cu_{3,20}O_{0,83}$
B	$Sm_{0,79}Ba_{1,56}Cu_{3,12}O_{3,04}$	$Sm_{0,97}Ba_{1,89}Cu_{3,16}O_{2,48}$
C	$Sm_{1,05}Ba_{1,92}Cu_{3,00}O_{1,27}$	$Sm_{0,96}Ba_{1,90}Cu_{2,95}O_{1,42}$

Para esse cálculo, utilizou-se a equação balanceada 5.1 e a fração mássica ideal da tabela 5.1. A partir das análises das EDE's globais de cada amostra (veja Apêndice B), constatou-se que os elementos Ba e Sm estavam em excesso, o que sugere a presença de Sm_2O_3 e $BaCO_3$ mesmo após os tratamentos térmicos. Por isso, assumiu-se que a porcentagem de Cu (reagente limitante) na EDE global de cada amostra estava correta e a partir disso, obteve-se uma relação de proporção para as demais substâncias, sempre levando-se em conta as respectivas quantidades em excesso do Ba e do Sm.

5.2.3 Tamanho de junção

Amostra A

Para esta amostra foram realizadas quatro contagens por quatro pessoas diferentes, totalizando 1670 junções contadas. Esse procedimento foi adotado para se obter melhor precisão, já que uma das características da Função Densidade de Distribuição Gama, adotada para análise dos dados, é que quanto maior o o número de aferições, menor o erro estatístico. A micrografia utilizada para contagem é mostrada na Figura B.1 do Apêndice B.

A contagem foi plotada em um histograma e, em seguida, ajustou-se uma função densidade de Distribuição Gama. O resultado da estatística foi obtido com o auxílio do *software* Wolfram Mathematica 9.0 [52], que forneceu os parâmetros η e λ , conforme a equação 4.6 e está exposto na Figura 5.9. Com os parâmetros ajustados, foi possível calcular o tamanho médio de junções

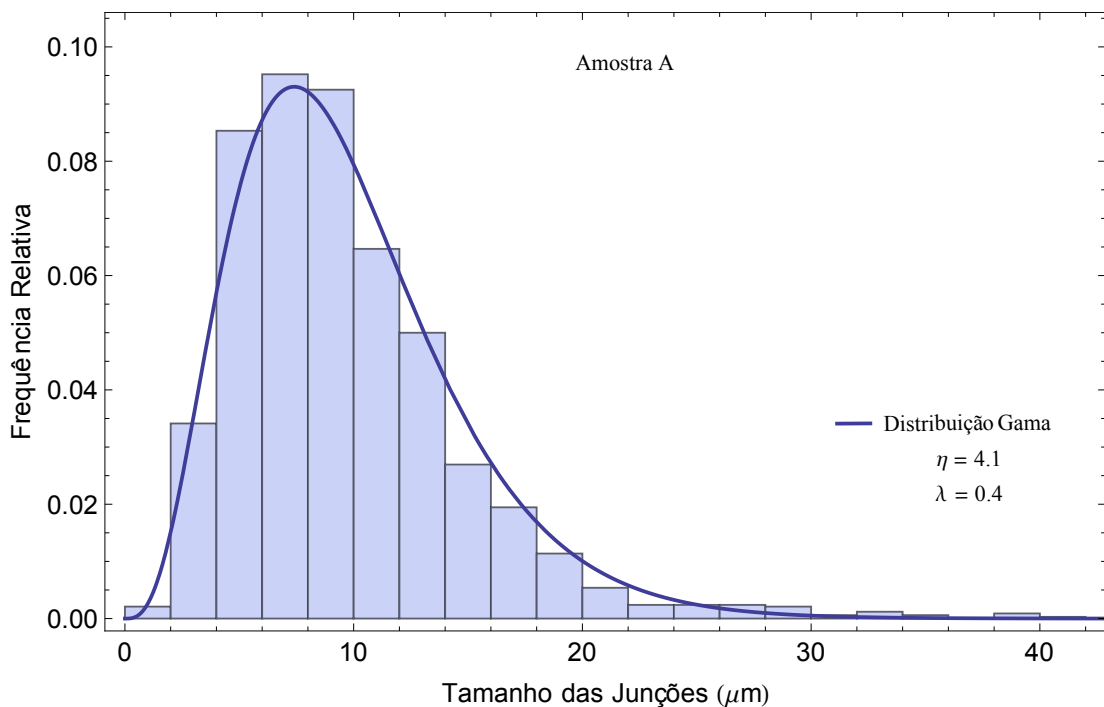


Figura 5.9: Ajuste da função densidade de Distribuição Gama e parâmetros obtidos para a amostra A.

$\langle d \rangle$, por meio da equação 4.8, e a respectiva incerteza da medida:

$$\langle d \rangle_A = \mu_A = (9,8 \pm 0,6) \mu\text{m}. \quad (5.2)$$

Amostra B

Neste caso, também foram realizadas quatro contagens e totalizou 266 contagens de junções. Essas medidas foram plotadas em um histograma e, em seguida, ajustou-se também com uma função densidade de Distribuição Gama. A micrografia utilizada para contagem é mostrada na Figura B.2 do Apêndice B. O resultado da estatística também foi obtido com o auxílio do

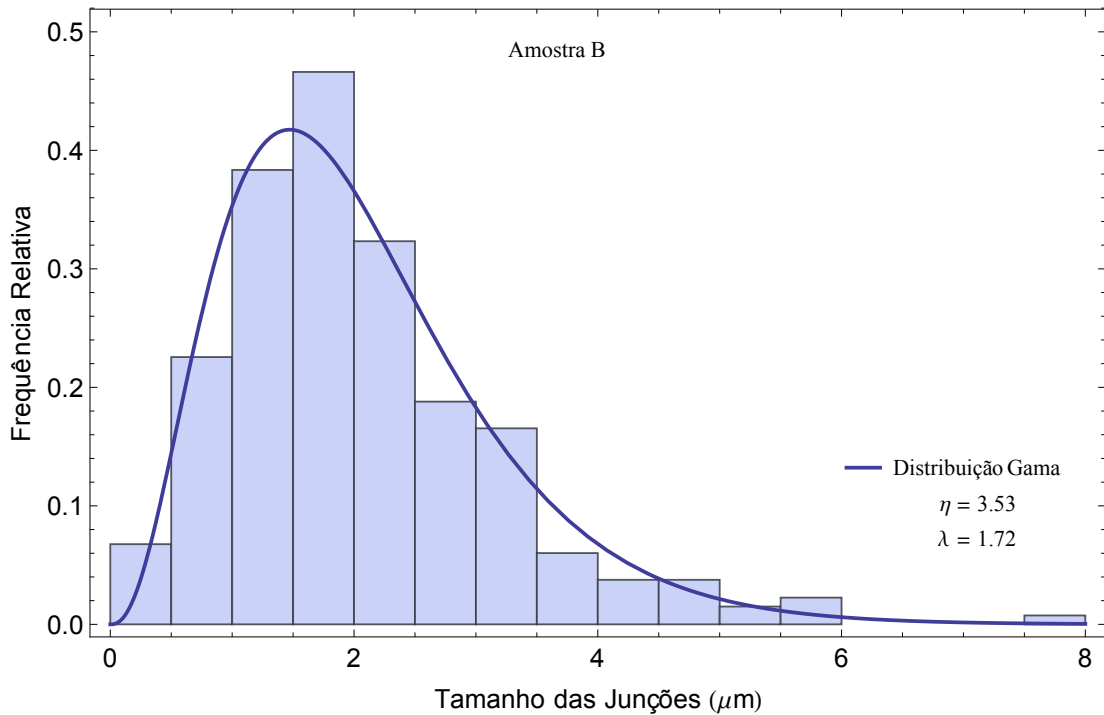


Figura 5.10: Ajuste da função densidade de Distribuição Gama e parâmetros obtidos para a amostra B.

software Wolfran Mathematica 9.0 [52], que forneceu os parâmetros η e λ , conforme a equação 4.6 e está exposto na Figura 5.10.

Com os parâmetros ajustados, foi possível calcular o tamanho médio de junções $\langle d \rangle$, por meio da equação 4.8, e a respectiva incerteza da medida:

$$\langle d \rangle_B = \mu_B = (2,05 \pm 0,02) \mu m. \quad (5.3)$$

Amostra C

Assim como nos casos anteriores, a contagem de junções foi realizada por quatro pessoas e obteve-se para essa amostra 1038 contagens de junções. A micrografia utilizada para contagem

é mostrada na Figura B.3 do Apêndice B.

Da mesma forma, construiu-se um histograma ao qual ajustou-se uma função Densidade de Distribuição Gama. O resultado da estatística e os parâmetros η e λ ajustados, podem ser conferidos na Figura 5.11.

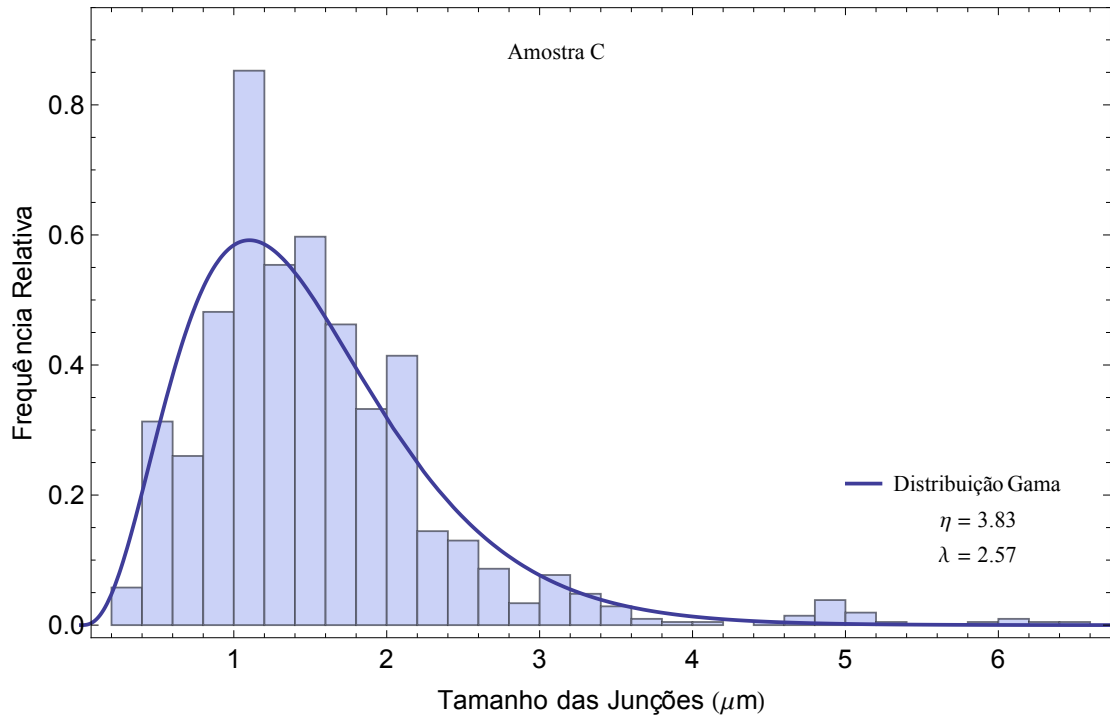


Figura 5.11: Ajuste da função densidade de Distribuição Gama e parâmetros obtidos para a amostra C.

Com os parâmetros ajustados, foi possível calcular o tamanho médio de junções $\langle d \rangle$, por meio da equação 4.8, e a respectiva incerteza da medida:

$$\langle d \rangle_C = \mu_C = (1,49 \pm 0,02)\mu\text{m}. \quad (5.4)$$

Tabela 5.4: Tamanho médio de junção e respectiva incerteza.

Amostra	$\langle d \rangle$ (μm)	$\pm \langle \delta d \rangle$ (μm)
A	9,8	0,6
B	2,05	0,02
C	1,49	0,02

5.2.4 Susceptibilidade Magnética

Todas as amostras foram preparadas com metodologia descrita na Seção 5.1. As quantidades de massas foram idênticas e colocadas no mesmo porta-amostra cuja limpeza foi realizada após cada medida.

Pode-se observar que as medidas de susceptibilidade ac são distintas (ver Figura 5.12), ou seja, houve uma variação da intensidade de blindagem magnética (χ_{ac}). Neste caso a maior intensidade de blindagem magnética foi obtida para amostra B.

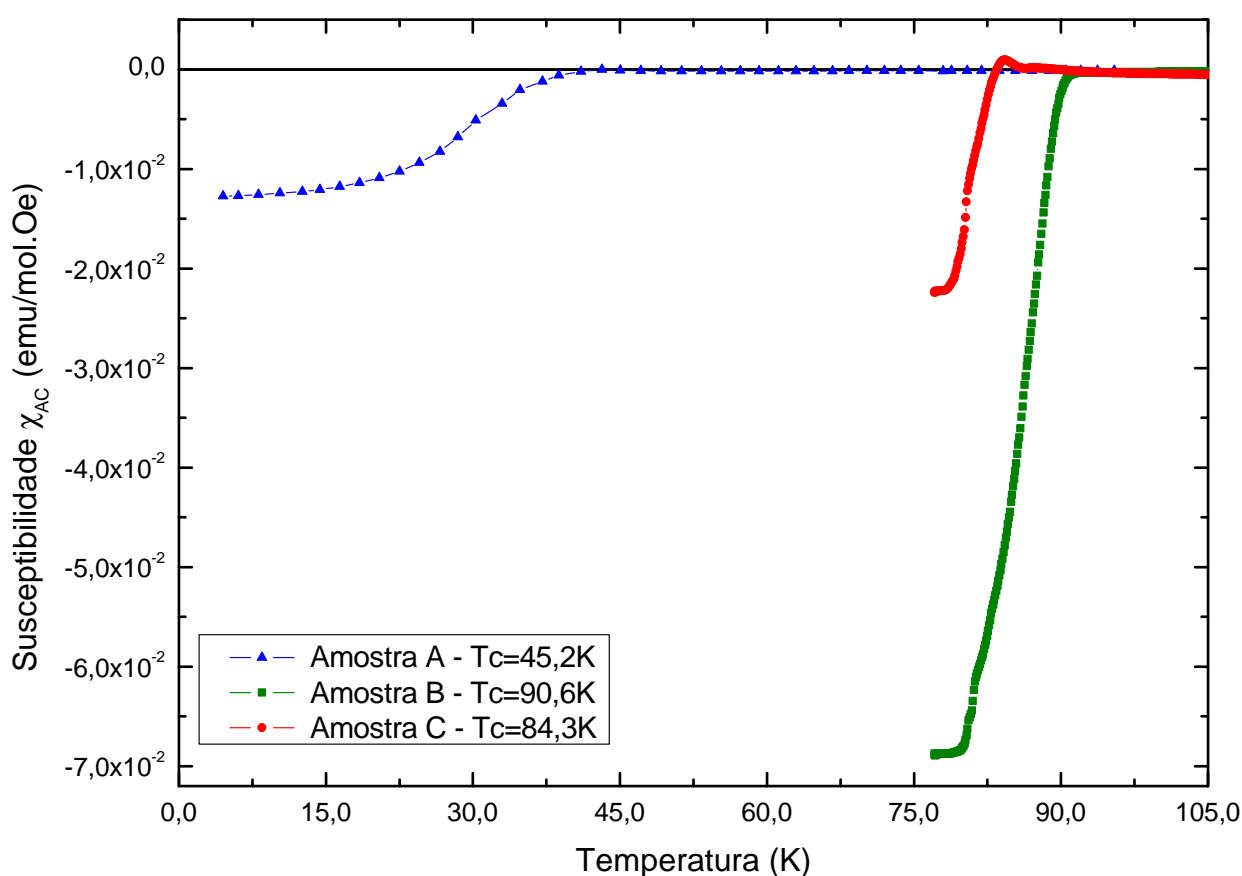


Figura 5.12: Medida da susceptibilidade magnética das amostras A, B e C. Foi usado um campo magnético de excitação de 8 A/m com frequência de 448 Hz.

Este resultado deve ser avaliado em termos das correntes de blindagem (intragranular e intergranular), isto é, a variação de χ_{ac} está associada ao momento magnético da partícula de diâmetro de $38\mu m$. A amostra B apresentou o maior tamanho de junção quando comparado ao da amostra C e isto implica maior área para corrente de blindagem intragranular. A partícula dessa amostra apresentou grãos maiores que na amostra C, isto pode justificar o valor maior para χ_{ac}^B .

A blindagem magnética depende também da passagem da corrente pelas junções e da área de circuitação num conjunto de grãos. De acordo com as micrografias eletrônicas, a amostra A apresentou maior tamanho médio de junção, mas a susceptibilidade mostrou menor blindagem. Isso pode ser explicado com os resultados de difração raios X, segundo os quais a amostra A tem a menor porcentagem de fase supercondutora e maior concentração da composição BaCuO_{2+x} . Provavelmente, os grãos não apresentam grau adequado de oxigenação homogêneo para a amostra A, o que fez decrescer magnitude da blindagem magnética durante procedimento de síntese para esta amostra.

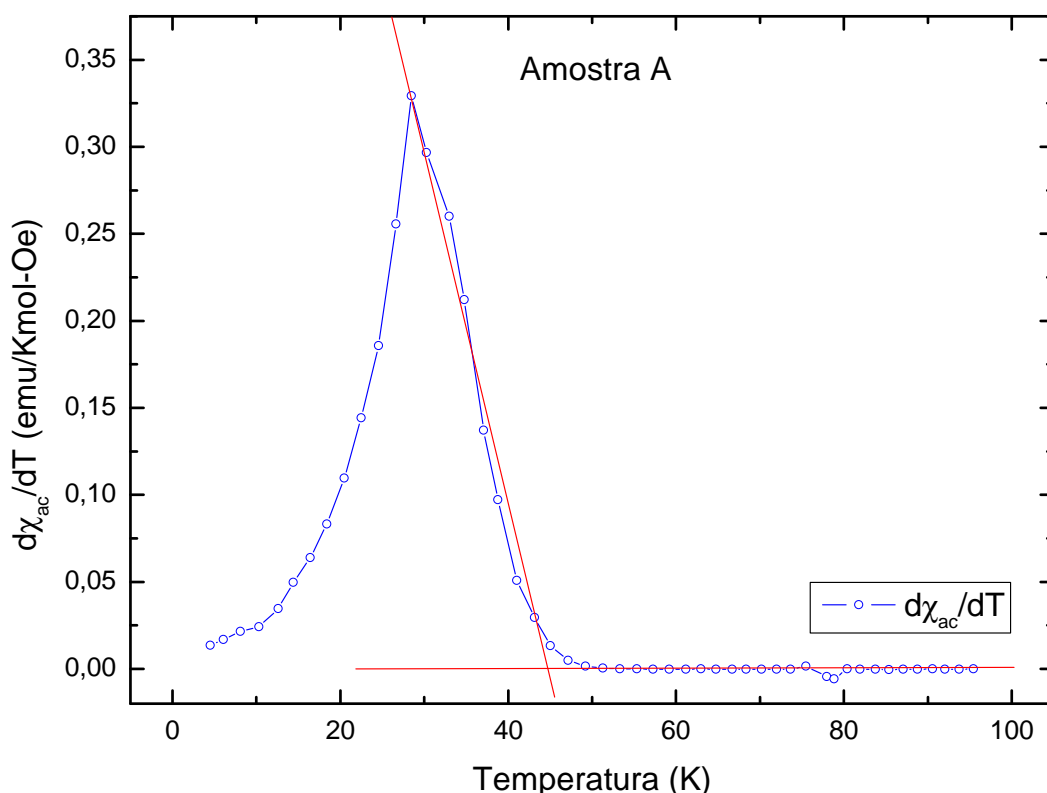


Figura 5.13: Curva da derivada de primeira ordem da susceptibilidade em relação a temperatura para amostra A.

Outra observação é a diferença nos valores obtidos para temperatura crítica (T_c) e sinal de segunda transição para as amostras B e C. Os valores da T_c , a pressão atmosférica, foram determinados pela interseção da primeira derivada da curva de χ_{ac} com uma reta que descreve o comportamento linear no estado normal [48], conforme exemplo da Figura 5.13. Assim, foi possível obter dois valores de temperaturas críticas, um para cada pico apresentado pela curva da derivada primeira em função da temperatura. Esses dois valores se referem: o primeiro (T_{c1}) à fase tetragonal e o segundo (T_{c2}) à fase ortorrômbica.

Os valores de T_c para cada amostra estão resumidos na Tabela 5.5, por meio da qual nota-se que apenas a amostra A não apresenta dois valores de T_c . Isso ocorreu porque o sinal de segunda transição desta amostra foi quase totalmente suprimido pelo passo de medição adotado, que foi maior para a mesma em relação às demais, conforme pode ser constatado pela Figura 5.13.

Tabela 5.5: Valores de T_c obtidos pelo critério da primeira derivada de χ_{ac} em relação temperatura.

Amostra	T_{c1} (K)	T_{c2} (K)
A	43,8	—
B	90,6	81,2
C	84,3	80,6

Capítulo 6

DISCUSSÕES E CONCLUSÃO

As amostras foram preparadas com diferentes tempos de síntese e o objetivo foi correlacioná-las com os tamanhos de grão. Após a síntese, foram submetidas à análises de difração de raios X, as quais revelaram que as fases presentes são:

- $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ — Ortorrômica, com porcentagem maior do que 74 % ;
- $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ — Tetragonal;
- BaCuO_{2+x} .

Aqui, pode-se afirmar que os parâmetros de síntese da amostra B favoreceram a formação da fase ortorrômica. Na literatura é previsto $T_c = 94\text{K}$ para esta fase, enquanto que a fase tetragonal possui $T_c = 90\text{K}$. Entretanto, os valores de T_c obtidos para a fase principal (ortorrômica) são menores que os previstos. Uma possível explicação para isso é o grau de oxigenação não ter sido ótimo, o que também pode ter provocado a formação da segunda fase (tetragonal). Além disso, também é relatada a formação de resíduos, que, neste trabalho, foi de óxido de BaCuO_{2+x} .

De acordo com as medidas de susceptibilidade magnética ac, as amostras apresentaram temperaturas críticas distintas — 43,8K, 90,6K e 84,3K, respectivamente para as amostras A, B e C. Isto sugere que o número de portadores de carga é diferente para cada uma devido ao processo de síntese ou grau de oxigenação. Pela análise da primeira derivada da susceptibilidade

($\frac{d\chi_{ac}}{dT}$) em relação a temperatura (Figura 6.1), observou-se sinal de segunda transição para as amostras B e C, com as respectivas temperaturas críticas secundárias 81,2K e $T_c = 80,6K$, o que corrobora com os resultados de difração de raios X.

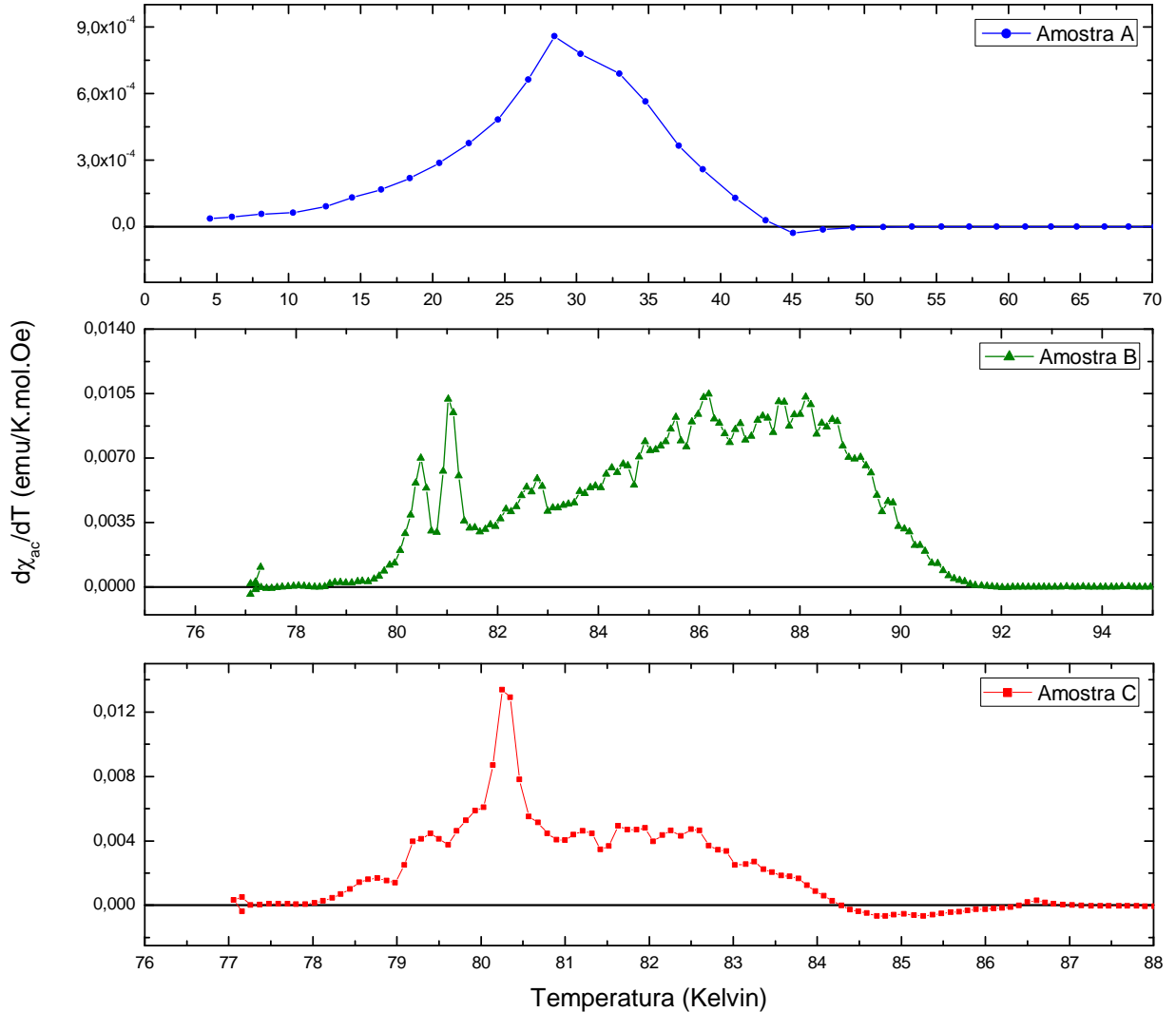


Figura 6.1: Derivada da susceptibilidade magnética ac em relação à temperatura.

A única divergência foi para o caso da amostra A, para a qual a medida magnética não indicou qualquer sinal de segunda transição. Contudo, é importante ressaltar que a susceptibilidade da amostra A foi medida no Laboratório de Magnetismo e Supercondutividade (LMS/ IF / UFRJ) e o passo de medida foi de 2K, o que pode ter suprimido o sinal de segunda transição.

As amostras também foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias revelaram que o processo de síntese influenciou no crescimento do grão. As amostras A, B e C apresentaram tamanhos médios de junções de $9,8\mu\text{m}$, $2,05\mu\text{m}$ e $1,49\mu\text{m}$ respectivamente. A

partir desses valores, pode-se agora correlacionar o tamanho médio da junção com a intensidade da blindagem magnética.

Nas medidas de susceptibilidade magnética ac constatou-se que as intensidades magnéticas são distintas para cada amostra. Esta variação está associada ao momento magnético da partícula com diâmetro de $38\mu\text{m}$, ou seja, o sinal magnético depende das correntes de blindagem intragranulares e intergranulares. Assim, torna-se evidente que a amostra com maior tamanho de grão e maior fração da fase principal supercondutora, ou seja, a amostra B possui a maior intensidade de blindagem magnética.

Para avaliar o valor de χ_{ac} e o tamanho médio de junção entre grãos, utilizou-se o parâmetro largura de transição como descrito por Passos [44]. Neste trabalho adotou-se um critério de avaliação que considera a primeira derivada da susceptibilidade χ_a em relação a temperatura para se ter uma idéia sobre a dispersão de tamanhos de junção, plotando-se a largura a meia altura (FWHM - do inglês *full width at half maximum*), às vezes chamada largura de transição, em função da oxigenação de cada amostra. Nesta dissertação, porém, optou-se por relacionar a largura de transição à dispersão de tamanhos de junção.

Observa-se na Figura 6.2 que a amostra A apresentou maior largura de transição, ou seja não ocorreu uma distribuição homogênea de oxigênio nos grãos desta amostra. Este resultado corrobora com a análise da espectroscopia por dispersão de energia, por meio da qual se percebeu que a amostra A apresentou maior variação de concentração de Sm , Ba e Cu entre centro e borda de grão. Além disso, nessa amostra a análise da dispersão de raios X indicou maior porcentagem de resíduo $BaCuO_{2+x}$. Por outro lado, as amostras B e C apresentaram menor largura de transição. Portanto, quanto menor a largura de transição, tanto mais homogênea é a distribuição de oxigênio nos grãos, conseqüentemente maior será a corrente de blindagem magnética.

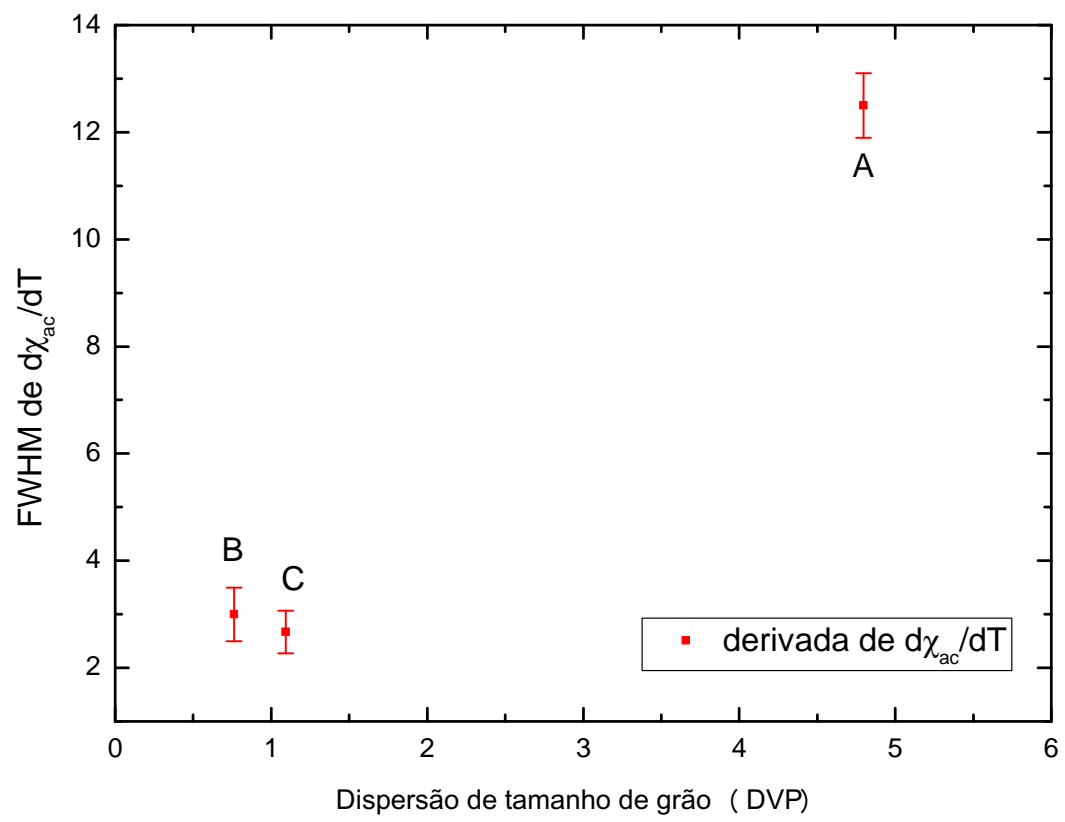


Figura 6.2: Largura a meia altura da derivada de χ_{ac} em função da dispersão do tamanho de junção para as amostras A, B e C.

Capítulo 7

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tem-se como proposta de continuidade deste trabalho:

- Relacionar os tamanhos de junções às propriedades térmicas das amostras.
- Realizar medidas de difusividade térmica dessas e outras amostras com tamanhos de grãos diferentes, utilizando o Método Flash.
- Testar a teoria de percolação para explicar a relação entre os valores do tamanho das junções e da difusividade térmica.

Referências Bibliográficas

- [1] DEWAR, J. Preliminary Note on the Liquefaction of Hydrogen and Helium. **Royal Society of London**, p. 256, 1898.
- [2] ONNES, H. K. Experiments on the condensation of helium by expansion. **Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW)**, n. September, p. 744–747, 1908.
- [3] ONNES, 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. Further experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure. **Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden**, v. 124c, n. September, p. 818–821, 1911.
- [4] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. **Die Naturwissenschaften**, v. 21, n. 44, p. 787–788, nov. 1933.
- [5] LONDON, F.; LONDON, H. The Electromagnetic Equations of the Superconductor. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 149, n. 866, p. 71–88, mar. 1935.
- [6] GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the Theory of Superconductivity. **Zh. Eksp. Teor. Fiz.**, v. 1064, p. 113–137, 1950.
- [7] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, v. 108, n. 5, p. 1175–1204, dez. 1957.
- [8] MATHIAS, B. T. Progress in low temperature physics. **North-Holland Publishing Co**, Vol. 2, 1957.
- [9] MATTHIAS, B. Criteria for superconducting transition temperatures. **North-Holland Publishing Co**, v. 69, n. 1, p. 54–56, out. 1973.

- [10] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189–193, jun. 1986.
- [11] WU, M. K.; ASHBURN, J. R. Superconductivity at 93K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 9, p. 908–910, 1987.
- [12] YAMADA, T. et al. Oxygen diffusivity in melt-processed SmBCO and YBCO bulk-superconductors. **Physica C: Superconductivity**, v. 378-381, p. 713–717, out. 2002.
- [13] MARCUS, J. et al. High temperature superconductivity in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: transport properties and effect of pressure. **Journal de Physique**, v. 49, n. 1, p. 111–120, 1988.
- [14] JIAN, C. et al. Superconductivity and phases of leaded Bi-Ca-Sr-Cu-O system. **Solid State Communications**, v. 68, n. 3, p. 327–330, out. 1988.
- [15] SHIMOYAMA, J. et al. Interlayer distance and magnetic properties of Hg-based superconductors. **Physica C: Superconductivity**, v. 235-240, p. 2795–2796, dez. 1994.
- [16] XUE, Y. Y. et al. Superconductivity up to 164K in HgBaCaO under quasihydrostatic pressures. **Physical Review B**, v. 50, n. 6, p. 4260–4263, 1994.
- [17] TANG, K. B. et al. Synthesis and characterization of a new layered superconducting cuprate: $\text{RuSr}_2(\text{Gd,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$. **Physica C**, v. 259, p. 168–172, 1996.
- [18] BUD'KO, S. L. et al. Boron isotope effect in superconducting MgB_2 . **Physical Review Letters**, v. 86, p. 1877–1880, 2001.
- [19] LIN, X. et al. Superconductivity induced by La doping in $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FBiS}_2$. **Physical Review B**, v. 87, n. 2, p. 020504, jan. 2013.
- [20] 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.
- [21] OSTERMANN, F. Tópicos de Física Contemporânea no Ensino Médio : um Texto para Professores sobre Supercondutividade. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 3, p. 270–288, 1998.

- [22] LINDSAY, D. High temperature superconducting cables for power transmission and distribution. In: **Transmission and Distribution Conference and Exposition**. IEEE, 2003. p. 1096–1097.
- [23] LEE, H.-w.; KIM, K.-c.; LEE, J. Review of maglev train technologies. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 42, n. 7, p. 1917–1925, jul. 2006.
- [24] ONO, M.; KOGA, S.; OHTSUKI, H. Japan's superconducting Maglev train. **IEEE Instrumentation & Measurement Magazine**, v. 5, n. 1, p. 9–15, mar. 2002.
- [25] 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.
- [26] ORLANDO, M. **Caracterização física e estudo das propriedades elétricas, magnéticas e térmicas do supercondutor de alto Tc policristalino YBa₂Cu₃O₇**. São Paulo: Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), 1991. 120 p.
- [27] ROUVER, A. **Determinação da Influência do Contorno de Grão na medida de difusividade térmica em cerâmicas supercondutoras YBa₂Cu₃O_{7-x}**. Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2013. 96 p.
- [28] HILGENKAMP, H.; MANNHART, J. Grain boundaries in high-Tc superconductors. **Reviews of Modern Physics**, v. 74, n. 2, p. 485–549, maio 2002.
- [29] BOGOLYUBOV, N. A. Transport critical current in granular high-temperature superconductors. **Low Temperature Physics**, v. 25, n. 12, p. 929, dez. 1999.
- [30] PASSOS, C. et al. Description of the transport critical current density behavior of polycrystalline superconductors as a function of the applied magnetic field. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 404, n. 19, p. 3123–3126, out. 2009.
- [31] ORLANDO, M. et al. Distortion of ReO₆ octahedron in the Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+d} superconductor. **Physica C: Superconductivity**, v. 434, n. 1, p. 53–61, fev. 2006.
- [32] ROCHA, J. R. **Investigação dos efeitos do campo magnético no transporte no supercondutor (Hg, Re)-1223**. Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), 2012. 94 p.
- [33] NOUDEM, J. G. et al. Development of textured YBaCuO bulk with artificial patterned walls. **European Superconductivity News Forum (ESNF)**, n. 15, p. 1–8, 2010.

- [34] NOUDEM, J. G. et al. Progress in processing of thin wall HTc bulk superconducting cryomagnets. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 26, n. 4, p. 959–963, dez. 2012.
- [35] ZHANG, H.; GONG, S.; CAI, C. Effects of $\text{Sm}_2\text{BaCuO}_5$ addition on the melt-textured-growth $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 7, n. 2, p. 1937–1940, jun. 1997.
- [36] TOPAL, U.; YAKINCI, M. E. Effects of grain boundaries on electrical and magnetic properties of melt-processed $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 1-2, p. 182–187, jan. 2010.
- [37] ANNETT, J. F. **Superconductivity, Superfluids and Condensates**. 1. ed. New York: Press, Oxford University, 2004. 186 p.
- [38] GORTER, C.; CASIMIR, H. On supraconductivity I. **Physica**, v. 1, n. 1-6, p. 306–320, jan. 1934.
- [39] MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo V. II**. Ponta Grossa: UEPG, 2002. 1035 p.
- [40] SCHMIDT, V. V.; MULLER, P.; USTINOV, V. A. **The Physics of Superconductors: Introduction to Fundamentals and Applications**. [S.l.: s.n.], 1997. 25 p.
- [41] ABRIKOSOV, A. A. On the magnetic properties of superconductors of the second group. **Soviet Physics JETP**, v. 5, n. 6, p. 1174–1182, 1957.
- [42] SILVA, S. A. **Processamento e caracterização de amostras supercondutoras utilizando o concentrado de xenotima**. Ponta Grossa: Dissertação (Mestrado em Ciências), 2007. 80 p.
- [43] MURALIDHAR, M. et al. Effect of mixing three rare-earth elements on the superconducting properties of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. **Superconductor Science and Technology**, v. 10, n. 9, p. 663–670, set. 1997.
- [44] PASSOS, C. **Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo HgReBaCaCuO-1223**. Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), 2001. 77 p.

- [45] PACHECO, P.; PAOLA, J. **Estudo da energia cinética do condensado nos sistemas supercondutores $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ e $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$** . Porto Alegre: Dissertação (Mestrado em Física), 2012.
- [46] BETINI, E. G. **Determinação de algumas propriedades térmicas de cerâmicas avançadas dopadas com o íon terra rara Ce^{4+}** . Vitória: Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), 2013. 99 p.
- [47] THOMSON, W. **Print of papers on electrostatics and magnetism**. Londres: Co., Macmillan e, 1872. 678 p.
- [48] PASSOS, C. A. C. **Investigação do diagrama de fases do supercondutor (Hg,Re)-1223 através de medidas de transporte**. 161 p. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.
- [49] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. 1. ed. Porto Alegre: EdPUCRS, 2007. 60 p.
- [50] BIPM et al. **Guia para a expressão da incerteza de medição**. 3. ed. Rio de Janeiro: ABNT INMETRO, 2003. 114 p.
- [51] ICDD. **Powder Diffraction File PCPDF-WIN**. 1998.
- [52] RESEARCH, W. **Wolfram Mathematica 9**. 2012.

Apêndice A

Cálculos estequiométricos da medida de EDE

A Figura A.1 mostra o resultado global obtido da Espectroscopia por Dispersão de Energia para a amostra A.

Component	Conc.	Units	
Sm	24,723	wt.%	
Ba	46,431	wt.%	
Cu	20,020	wt.%	
O	8,827	wt.%	
	100,000	wt.%	Total

Elt.	Line
O	Ka
Cu	Ka
Ba	La
Sm	La

kV	20,0
Takeoff Angle	35,0°

Figura A.1: Resultado da EDE global para a amostra A.

Por meio da Tabela 5.1, reproduzida abaixo, é possível perceber que o reagente Cu apresenta porcentagem abaixo da considerada ideal para a amostra de Sm-123. Portanto, o Cu é chamado reagente limitante.

Tabela A.1: Porcentagem ideal de cada reagente que forma o supercondutor

Átomo	Massa molar	Fração Mássica
Sm	150,4 g	21%
Ba	137,3 g	38%
Cu	63,6 g	26%

Para o cálculo da estequiometria correspondente a esta amostra, deve-se, primeiramente, lembrar que os valores esperados para Sm, Ba e Cu são, respectivamente, 1, 2 e 3. Com isso, faz-se a proporção, fixando-se o valor do Cu na EDE Global, como segue:

$$\begin{aligned}
 20,020\% &\rightarrow 3 \\
 x &\rightarrow y \\
 y &= \frac{3}{20,020}x
 \end{aligned}
 \tag{A.1}$$

onde x é a porcentagem obtida e y o valor correspondente para a estequiometria. Dessa forma, obtem-se:

Tabela A.2: Estequiometria obtida para a EDE Global

átomo	y calculado	y esperado	excesso
Sm	3,71	1	2,71
Ba	6,96	2	4,96
Cu	3	3	0
O	1,32	$7-\delta$	-

Assim, para as análises pontuais de borda e centro de grão, basta multiplicar a porcentagem medida para cada elemento pelo fator A.1. Em seguida, subtrai-se o valor de excesso apresentado na Tabela A.2.

Apêndice B

Micrografias utilizadas na contagem de junções

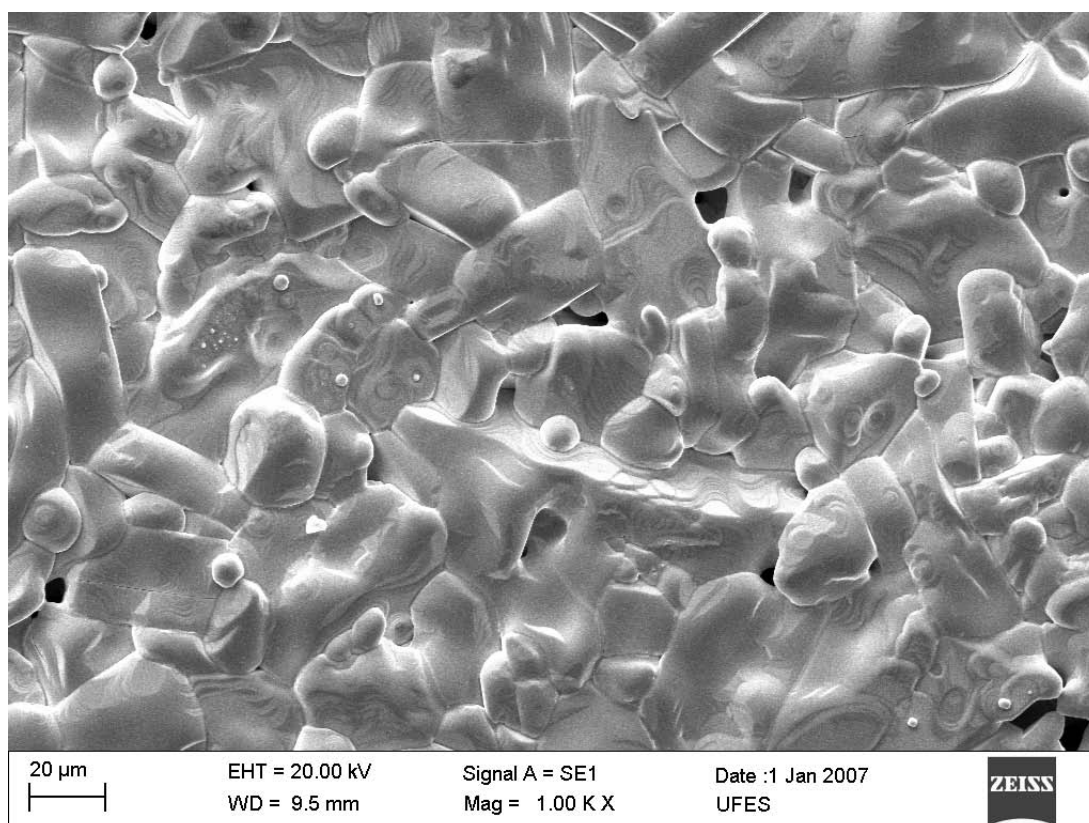


Figura B.1: Micrografia usada na contagem de junções para a amostra A.

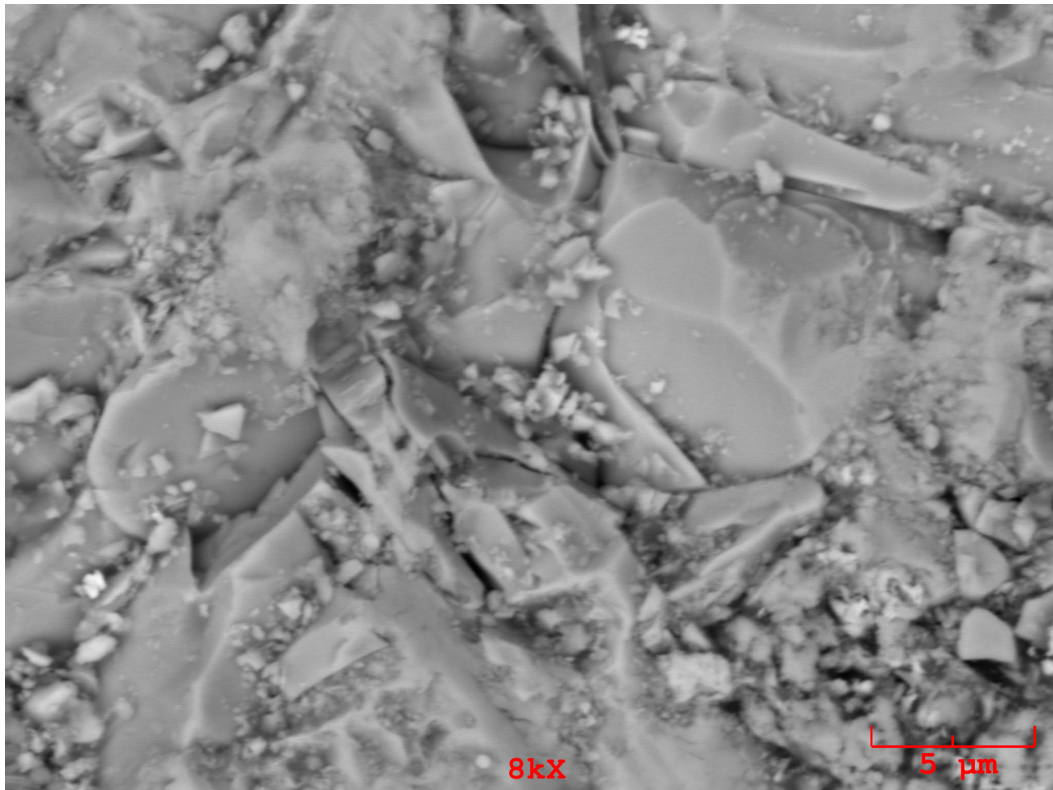


Figura B.2: Micrografia usada na contagem de junções para a amostra B.

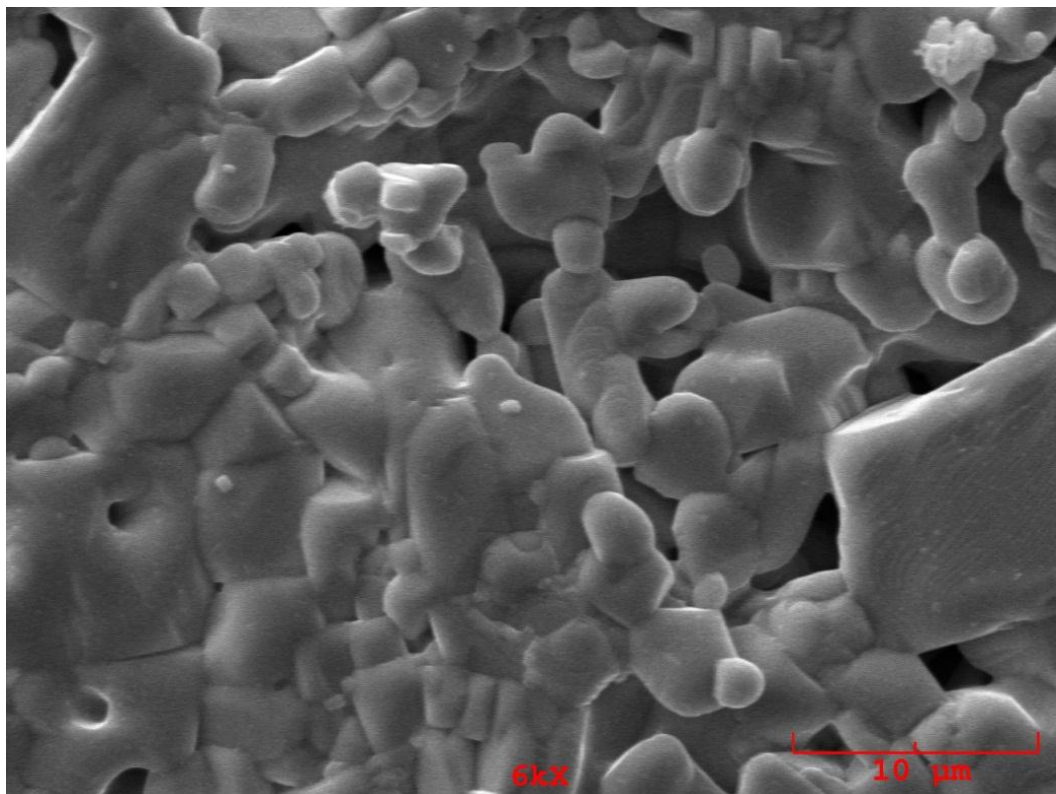


Figura B.3: Micrografia usada na contagem de junções para a amostra C.

Apêndice C

Propagação de erros em medidas diretas

Suponha um experimento, no qual a mesma grandeza seja medida repetidamente por um experimentador em que se deseja obter um valor médio. Neste trabalho, por exemplo, foram medidos vários tamanhos de junção entre grãos de cada amostra, com a finalidade de obter um valor esperado, ou valor médio, para essa grandeza.

Devido ao caráter aleatório do fenômeno envolvido existe uma incerteza chamada aleatória, a qual resulta de flutuações inevitáveis da grandeza medida, já que podem existir na mesma amostra, junções entre grãos de tamanhos variados. Por outro lado, imperfeições instrumentais também geram incertezas, chamadas sistemáticas, as quais podem estar associadas inclusive ao experimentador.

O chamado erro-padrão da estimativa do valor esperado de uma grandeza, pode ser expresso pela combinação em quadratura dos erros estatísticos σ_e e sistemático σ_s , como segue:

$$\sigma_{padro} = \sqrt{\sigma_e^2 + \sigma_s^2}. \quad (C.1)$$

Para o caso da grandeza “tamanhos de junções”, foi possível ajustar uma função de densidade da distribuição contínua Gama ao histograma de medidas de junções. Usou-se esta distribuição, pois a grandeza medida poderia ser qualquer número real e positivo. Como visto na seção [4.3.3](#)

o desvio padrão e o valor médio da função de distribuição gamma são:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{\eta}{\lambda}, \\ \sigma_p &= \sqrt{\frac{\eta}{\lambda^2}}.\end{aligned}\tag{C.2}$$

O valor médio de uma medida é uma hipótese do valor real da grandeza, ou seja, é possível afirmar que em geral os grãos de determinada amostra medem μ . O desvio padrão, por sua vez, avalia o quão distante as medidas estão dessa média, logo fornece uma avaliação da dispersão dos dados coletados.

O erro estatístico associado ao valor médio do tamanho da junção σ_e pode ser calculado como a diferença entre o valor real v e o valor médio. Então:

$$\sigma_\mu = \mu - v.\tag{C.3}$$

Contudo, é possível escrever o valor médio e o desvio padrão de um modo mais geral conforme segue:

$$\begin{aligned}\mu &= \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N}, \\ \sigma &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\mu - x_i)^2}{N - 1}},\end{aligned}\tag{C.4}$$

onde N é o número de medidas.

Assim, substituindo na equação C.3, tem-se:

$$\begin{aligned}\sigma_e &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i}{N} - v \right), \\ \sigma_e &= \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N}{N} - \frac{Nv}{N}, \\ \sigma_e &= \frac{(x_1 - v) + (x_2 - v) + (x_3 - v) + \dots + (x_N - v)}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - v)}{N}.\end{aligned}$$

Elevando ao quadrado ambos os lados, tem-se:

$$\begin{aligned}
 (\sigma_e)^2 &= \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - v)^2}{N^2}, \\
 \sigma_e &= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - v)^2}{N^2}}, \\
 \sigma_e &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - v)^2}{N}}.
 \end{aligned} \tag{C.5}$$

Assim, para um número grande de medidas N , é verdade que

$$x_i - v \cong x_i - \mu,$$

Além disso, da equação C.4, infere-se que

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\mu - x_i)^2}{N - 1}} \approx \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - v)^2}{N}}. \tag{C.6}$$

Logo, pode-se calcular o erro estatístico da medida substituindo-se as aproximações acima a equação C.5.

$$\begin{aligned}
 \sigma_e &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}, \\
 \sigma_e &= \frac{\sigma}{\sqrt{N}}
 \end{aligned} \tag{C.7}$$

O erro total da medida pode ser obtido, adotando-se $\sigma_s = 0,005$ para o erro sistemático da régua do programa de edição de imagem utilizado neste trabalho na equação C.1.

$$\sigma_{padro} = \sqrt{\left(\frac{\sigma}{\sqrt{N}}\right)^2 + 0,005^2}. \tag{C.8}$$

Apêndice D

Produção Científica

Trabalhos publicados em periódicos e anais de congressos internacionais e nacionais:

- Investigation of a resistive fault current limiting device based on SmBaCuO ceramic. **6th International Conference on Electroceramics**. v. único. p. 04-037. 2013.
- Use of the Flash Method for Thermal diffusivity measurements in superconducting ceramics SmBaCuO. **IV Encontro de Física Aplicada**. v. único. p. 42-43. 2013