

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

VALDI ANTONIO RODRIGUES JUNIOR

**ESTUDO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE
TRANSPORTE DE FILMES ESPESSOS DE Hg,Re-1223**

VITÓRIA

2014

VALDI ANTONIO RODRIGUES JUNIOR

**ESTUDO ESTRUTURAL E PROPRIEDADES DE
TRANSPORTE DE FILMES ESPESSOS DE Hg,Re-1223**

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

Orientador: Prof. Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando

VITÓRIA

2014

A Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo fomento da bolsa de doutorado e dos projetos CT-Energ 504578/2004-9 e 471536/2004-0.

A CAPES pela suporte financeiro no desenvolvimento do projeto.

A companhia ArcelorMittal pelo fornecimento gratuito de nitrogênio líquido.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em especial as linhas de luz XPD e XRD1.

Ao meu orientador Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.

Ao Sérgio Dias que forneceu todo suporte nas medidas de corrente crítica.

Aos colegas de laboratório: Arthur Santana Cavichini, Erika L. Oliveira Rodrigues, José Luiz Passamai Junior, Jefferson Rocha e Vinícius Abílio Toneto.

*“Quando o servidor está pronto,
o serviço aparece”*

RESUMO

Esta tese descreve o desenvolvimento do filme espesso do supercondutor $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ preparado a partir de um filme espesso do precursor $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+d}$ depositado no substrato de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com a técnica de Ablação a Laser. A incorporação do mercúrio no filme espesso de precursor foi realizada utilizando a técnica do encapsulamento de tubo de quartzo em atmosfera de mercúrio. Foram feitas medidas de corrente crítica DC abaixo da temperatura crítica do material, determinando a densidade de corrente crítica em função da temperatura. O comportamento geral desta relação confirma que o filme espesso supercondutor (Hg,Re)-1223, assim como o *bulk*, é uma junção de grãos classificados como supercondutor-isolante-supercondutor (SIS). Após as medidas de corrente crítica, o filme espesso supercondutor não apresentou nenhuma degradação ou perda estequiométrica e sua temperatura crítica não mudou após o teste. Levando-se em conta o valor da corrente crítica do filme espesso e comparando com a amostra em *bulk*, pode-se sugerir sua aplicação para produzir dispositivos eletrônicos como limitadores de corrente e bolômetros baseados no filme da cerâmica supercondutora de (Hg,Re)-1223.

Palavras-chaves: Supercondutividade, misturador de frequências, ablação a laser, filme espesso.

ABSTRACT

This work describes the development of $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ thick film prepared with a precursor $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+d}$ thick film, which was layered by Laser Ablation technique on $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ substrate. The precursor thick film was thermally treated under mercury atmosphere using an encapsulate quartz tube technique. DC critical current measurements below T_c determined the thick film superconductor current critical density as a function of temperature. The general behavior of the critical current density as a function of temperature confirms that the (Hg,Re)-1223 thick film has junctions type classified as superconducting-insulate-superconducting (SIS). After the critical current test the superconductor thick film has not shown any degradation or stoichiometry loss and its critical temperature has not changed after the test. Taken into account the critical current value of thick film as compared with the bulk sample, it was suggested that the procedure described here can be applied to build most electronic-type applications based on (Hg,Re)-1223 ceramic thick film.

Keywords: Superconductivity, frequency mixer, laser ablation, thick film.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Curva característica da resistividade de três classes de condutores. Em destaque a temperatura T_c que o supercondutor muda abruptamente para uma fase sem resistência elétrica. .	15
Figura 1.2 – Levitação magnética supercondutora. A esquerda um supercondutor flutuando sobre um trilho de ímãs permanentes e a direita o esquema das linhas de fluxo com a blindagem magnética. No esquema o supercondutor não permite a entrada de campo magnético mas se aumentar o peso a ser sustentado, as linhas de fluxo podem penetrar no material.	17
Figura 2.1 - Dados da resistividade em função da temperatura obtidos por Kammerling Onnes que permitiram a descoberta da supercondutividade no mercúrio. (Fonte: Nobel Lectures em www.nobelprize.org [4])	19
Figura 2.2 - Tabela periódica com os elementos supercondutores: ■ a pressão ambiente, ■ somente a altas pressões e ■ normalmente não são supercondutores, apenas algumas fases que possuem um grande alinhamento de átomos pode apresentar supercondutividade a temperaturas menores que 15 K.....	20
Figura 2.3 - Duas estruturas cristalinas comuns aos supercondutores de primeira geração: à esquerda o Nb_3Ge representando os compostos A15 (Uma CCC de Germânio com dois átomos de Nióbio em cada face) e à direita o NbN tipo NaCl (Uma estrutura CFC de Nióbio deslocada de uma estrutura CFC de Nitrogênio)	22
Figura 2.4 – Dopagem de uma liga de Nióbio com diferentes elementos. Repare a diferença das curvas, com o Zircônio melhorando a temperatura crítica da liga e o molibdênio podendo destruir a supercondutividade.	23
Figura 2.5 – Esboço da dependência da estrutura com a temperatura de transição. N_e indica o número de elétrons fora da camada eletrônica completa.	23
Figura 2.6 – Célula unitária do supercondutor La_2CuO_4 e sua simetria $Fmmm$. O plano destacado de vermelho é um plano de CuO_2	25
Figura 2.7 - Duas visões da cela unitária do $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: à esquerda destaca os dois planos de CuO_2 e a direita destaca a simetria dos átomos de cobre que constituem o plano de CuO_2 . Nesta família é possível notar o sutil desnível dos átomos de oxigênio em relação a plano de cobre.	26
Figura 2.8 - Estrutura cristalina da família de Bismuto. A esquerda o composto com dois planos destacados de CuO_2 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$) e a direita o composto com 3 planos destacados de CuO_2 ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$).	27
Figura 2.9 - Desenvolvimento cronológico das descobertas de novos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição, conforme Tabela 1.7.	29
Figura 2.10 - Estrutura de planos para supercondutores. Como exemplo, a estrutura de camadas do $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ com os planos de condução CuO_2 destacados de vermelho e o reservatório de HgO destacado de cinza.	30
Figura 2.11 - Estrutura cristalina do $HgBa_2CuO_x$. À esquerda o plano de CuO_2 em destaque e à direita a simetria do cobre no plano de CuO_2 , formando octaedros.	33
Figura 2.12 - Estrutura cristalinas da família $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ - $Hg - 12(n - 1)n$. Da esquerda para a direita temos $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ e $n = 4$, sendo o T_c indicado abaixo da estrutura. Todas as estruturas têm simetria $P4/mmm$ e os planos de $Cu-O$ são ressaltados.....	34
Figura 2.13 - Estrutura cristalina do supercondutor de mercúrio dopado com Rênio $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8,89}$. Em destaque os planos de CuO_2 e o octaedro do átomo de Rênio.....	35

Figura 2.14 - Difratoograma de uma amostra de (Hg,Re)-1223. No quadro interior é possível perceber dois ajustes referentes a fase Hg-1223 e (He,Re)-1223, mostrando a coexistência de fases.	36
Figura 3.1 - Parâmetros críticos supercondutores tipo I. Na região interna a superfície existe a fase supercondutora e na região externa existe o estado normal.	37
Figura 3.2 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra policristalina do supercondutor (Hg,Re)-1223. Repare a face plana dos grãos. (Fonte: Tese de Doutorado C. A. C. Passos [38])	39
Figura 3.3 - Percolação da corrente supercondutora (setas laranjas) nos grãos do policristal. Em destaque no grão mais à esquerda a área intragrão de tamanho muito maior que a área intergrão (de amarelo).	40
Figura 3.4 - Representação esquemática de uma parede de deslocamentos.	40
Figura 3.5 - Esquema de uma junção de dois supercondutores por um material isolante.	41
Figura 3.6 - Densidade de corrente crítica de supercondutores (Hg,Re)-1223 com diferentes oxigenações (5%, 10% e 15% de O ₂). A linha tracejada representa o ajuste segundo a teoria de Ambegaokar-Baratoff para junções SIS. (Fonte: Tese de Doutorado C. A. C. Passos [38]).....	44
Figura 3.7 - Limitador de corrente supercondutor. A diferença entre as linhas vermelha e preta mostram a ação do supercondutor limitando a corrente do circuito.....	45
Figura 3.8 - Diferença das estruturas: à esquerda uma região da galáxia de orion observada por ondas óticas e a direita a região destacada observada por ondas de infravermelho [49].....	47
Figura 3.9 - Esquema de funcionamento de um sistema de detecção de ondas submilimétricas utilizando um misturador.....	48
Figura 3.10 - Mistura de sinais no misturador heterodino gerando um sinal de baixa frequência. A esquerda o sinal da maneira que foi captado, a direita o sinal com menor frequência.	49
Figura 4.1 – Esboço da situação que gera interferência construtiva na difração de raios X: feixes de radiação coerentes atingem uma estrutura cristalina, com o feixe 2 percorrendo uma distância $2d \sin \theta$ maior que o feixe 1. A interferência só será construtiva se esta distância percorrida for suficiente para recolocar os feixes em fase (isto é, percorrer um múltiplo inteiro de λ).	50
Figura 4.2 - Geometria Bragg-Bretano dos difratômetros. As fendas e colimadores modulam o feixe para incidir na amostra e diminuem a imprecisão angular no detector. Repare que nesta geometria a amostra gira θ e o detector o ângulo de 2θ , sempre mantendo a condição de Bragg.....	52
Figura 4.3 - Visão do programa Fityk durante o ajuste de funções PseudoVoigt nos picos de um difratograma.	53
Figura 4.4 - Identificação de fases no difratograma. A cor azul corresponde à fase (Hg,Re)-1223, a cor vermelha a fase espúria CaHgO ₂ e a cor verde a fase Pr-123. Os picos não identificados foram coloridos da cor preta.	56
Figura 4.5 - Esquema simplificado do processo de PLD.	57
Figura 4.6 - Diferentes comprimentos de ondas interagindo com a matéria e gerando particulados. Quando maior energia do feixe ($E_1 < E_2 < E_3$), maior a penetração e maior o tamanho dos particulados.	59
Figura 4.7 - Processo de esfoliação. O rápido aquecimento cria pontos de fratura que liberam as irregularidades da superfície. a) incidência do pulso de laser b) região de baixa pressão e c) liberação de particulados (neste caso, irregularidades da superfície)	60
Figura 4.8 - A esquerda a barra H utilizada para a rotação do alvo, destacando os parafusos de controle da distância alvo-substrato. A letra A indica onde o substrato é preso e a letra B onde o alvo recebe a incidência do LASER. A direita a câmera de vácuo utilizada para deposição.....	62

Figura 4.9 – Sistema de ablação a Laser de Nd:YAG.A distância d representa o comprimento entre alvo e substrato e θ o ângulo de ataque do LASER com o alvo	63
Figura 4.10 - Aparato experimental da medida de corrente crítica.....	64
Figura 4.11 - Curva do campo elétrico em função da densidade de corrente aplicada a amostra. A linha azul marca os valores de campo e densidade que começam a ocorrer dissipações.	65
Figura 5.1 - Difrátogramas de raios X do precursor $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$. As linhas verticais em destaque marcam a posição dos picos mais intensos das fases indesejadas no precursor, BaCO_3 e CaCO_3	67
Figura 5.2 - Evolução dos tratamentos térmicos do precursor $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ destacando os quatro principais picos que auxiliam na análise.	69
Figura 5.3 - Rampa de tratamento térmico do precursor para o tratamento com atmosfera com 10% de O_2 . Temperatura de patamar de 855 °C.	69
Figura 5.4 - Difrátograma do precursor de $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7+x}$ e uma aproximação dos quatro principais picos. Os dois últimos picos do gráfico em destaque estão com a mesma intensidade, indicando que o tratamento obteve o incremento das fases que o Cálcio estava conectado em estruturas diferentes do CaO	70
Figura 5.5 - Estrutura cristalina do substrato de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Os parâmetros de rede deste composto é muito próximo da estrutura do supercondutor (Hg,Re)-1223.....	71
Figura 5.6 - Configuração utilizada para deposição no sistema de Laser Ablation. A distância entre alvo e precursor é de 10 mm.	71
Figura 5.7 - Forno de altas pressões onde o precursor foi sintetizado utilizando o método CEM e HIP.	73
Figura 5.8 - Rampa de tratamento térmico para a síntese do supercondutor no forno de altas pressões.	74
Figura 6.1 – Difrátogramas normalizados para avaliação da qualidade do filme espesso depositado. Os picos do (Hg,Re)-1223 são representados pelo símbolo *, os picos do substrato $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ são representados por † e picos do HgCaO_2 simbolizados por •. * Simboliza os picos não identificados.	75
Figura 6.2 - Coexistência das fases Hg-1223 e (Hg,Re)-1223 observado no pico do plano (001). A cela cristalina sofre uma compressão ao ser dopada com rênio.	76
Figura 6.3 - Medida de corrente crítica para o filme espesso de $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$	77
Figura 6.4 – Densidade de corrente crítica da amostra de Hg-1223. O teste foi realizado três vezes para confirmação de resultados e da reversibilidade do sistema. O símbolo triangulo representa as medidas do filme espesso e os círculos as medidas do mesmo composto em <i>bulk</i> [47].	78
Figura 7.1 - Simetria $P4/mmm$ de um sistema tetragonal primitivo P . A esquerda o eixo de rotação no qual há simetria a cada 90°, de notação 4.. A direita os três planos de espelhamento (Símbolos m), o primeiro perpendicular ao eixo a , o segundo ao eixo b e o terceiro ao eixo c	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Alguns elementos químicos que apresentam supercondutividade. Uma lista completa pode ser obtida na referência [2].....	20
Tabela 2.2 – Alguns compostos supercondutores com suas respectivas estruturas e temperatura de transição. Uma lista pode ser encontrada no livro de Charles Poole [2]......	21
Tabela 2.3 - Temperaturas críticas da família La_2CuO_4 com diferentes dopagens.	25
Tabela 2.4 - Temperatura crítica da família YBaCuO e algumas dopagens de terras raras no sítio do ítrio, mantendo a simetria cristalina.	26
Tabela 2.5 - Temperatura do sistema Bismuto. Nas duas últimas linhas, diferentes dopagens de chumbo no sítio do bismuto.	28
Tabela 2.6 - Temperatura crítica para dois sistemas de supercondutores a base de Tálho.	28
Tabela 2.7 - Evolução cronológica das temperaturas críticas dos supercondutores. Em 2014 ainda não foi possível superar a máxima temperatura crítica obtida pela família de mercúrio.	29
Tabela 2.8 - Fórmula química e notação de quatro dígitos de alguns supercondutores. Destacado de negrito estão os números de planos de CuO_2	31
Tabela 2.9 – Temperatura crítica da família do supercondutor Hg-12(n-1)n . Em destaque a maior temperatura crítica dos supercondutores sem dopagens.	33
Tabela 4.1 - Parâmetros dos picos fornecidos pelo programa Fityk e, em destaque, as distâncias interplanares calculadas utilizando a Lei de Bragg.	54
Tabela 4.2 - Identificação dos picos correspondentes a cada fase.	55
Tabela 7.1 - As quatorze redes de Bravais e seus parâmetros.....	83

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	A ESTRUTURA DOS CUPRATOS SUPERCONDUTORES.....	19
2.1	A DESCOBERTA DA SUPERCONDUTIVIDADE	19
2.2	SUPERCONDUTORES DE BAIXA TEMPERATURA CRÍTICA	21
2.3	SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA (CUPRATOS).....	24
2.3.1	Supercondutores a Base de Mercúrio	32
2.3.2	Supercondutores a Base de Mercúrio Dopados com rênio.....	34
3	FENÔMENO DE TRANSPORTE EM SUPERCONDUTORES CERÂMICOS..	37
3.1	PARÂMETROS CRÍTICOS.....	37
3.2	POLICRISTAIS SUPERCONDUTORES	38
3.3	EFEITO JOSEPHSON.....	41
3.4	JUNÇÕES SUPERCONDUTOR-ISOLANTE-SUPERCONDUTOR (SIS).....	43
3.5	LIMITADOR DE CORRENTE SUPERCONDUTOR	45
3.6	APLICAÇÕES.....	46
3.6.1	Limitador Supercondutor de Corrente de Falta	46
3.6.2	Misturador Heterodino de Frequências na Astrofísica	47
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	50
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	50
4.1.1	Difratômetros de Raios X e Método do Pó	51
4.1.2	Identificação das Fases	53
4.2	ABLAÇÃO A LASER.....	56
4.2.1	Mecanismos de Deposição por Laser Pulsado.....	58
4.2.2	Ablação a LASER em Supercondutores.....	61
4.2.3	Configuração do sistema de Ablação a Laser	62
4.3	CORRENTE CRÍTICA	63
5	SÍNTESE DAS AMOSTRAS.....	66
5.1	SÍNTESE DO PRECURSOR	66
5.2	DEPOSIÇÃO EM FILME ESPESSO.....	70
5.3	SÍNTESE DO SUPERCONDUTOR HG,RE-1223.....	72
6	RESULTADOS	75
6.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	75

6.2	CORRENTE CRÍTICA DO FILME ESPESSO.....	76
7	CONCLUSÃO.....	80
8	TRABALHOS FUTUROS	81

1 INTRODUÇÃO

Na maioria dos materiais metálicos a resistência elétrica diminuiu com a decréscimo da temperatura devido a minimização das vibrações térmica. O valor nulo da resistência elétrica não é alcançado porque além da vibração térmica existe a contribuição dos defeitos e impurezas da rede cristalina, o que aumenta a colisão elétron-rede causando dissipação de energia, assim, um condutor ideal seria um condutor normal com uma rede cristalina perfeita e sem impureza, onde a resistência elétrica é nula somente na temperatura de 0 K (Figura 1.1).

A supercondutividade é uma propriedade de certos materiais de possuir resistência elétrica nula, independentemente da presença de impurezas e imperfeições da rede cristalina. Este estado só é alcançado com a mútua colaboração de pares de elétrons, os Pares de Cooper, para desviar de obstáculos da rede, o que ocorre de forma abrupta a partir de uma dada temperatura chamada de Temperatura Crítica (T_c).

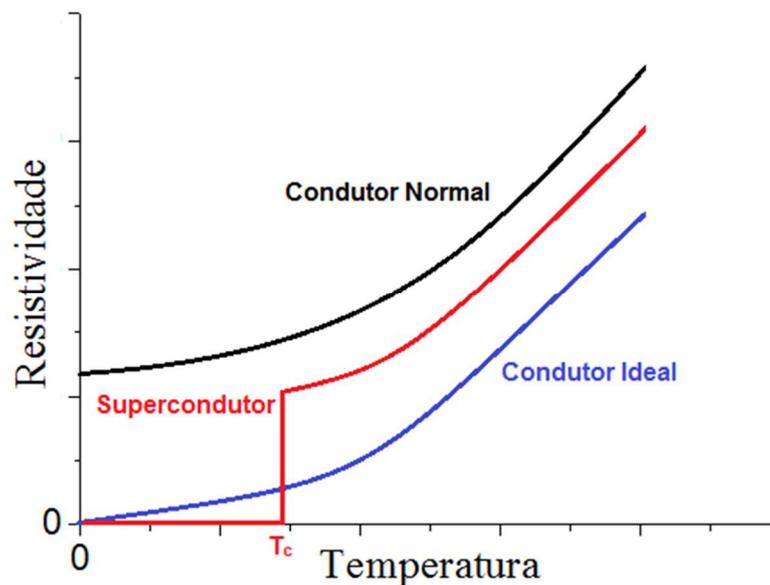


Figura 1.1 - Curva característica da resistividade de três classes de condutores. Em destaque a temperatura T_c que o supercondutor muda abruptamente para uma fase sem resistência elétrica.

Este tipo de comportamento foi descoberto em 1911 por H. Kammerling Onnes [1], dando início a era dos supercondutores. A importância científica e tecnológica destes materiais é confirmada pela quantidade de prêmio Nobel recebido na área, totalizando cinco prêmios: 1913 com Onnes; 1972 com Bardeen, Cooper e

Schrieffer; em 1973 com Josephson; em 1983 com Bednoz e Müller; e 2003 com Ginzburg e Abrikosov.

Após 22 anos da descoberta da resistividade zero, Meissner e Ochsenfeld descobriram outra propriedade fundamental do supercondutor: o diamagnetismo perfeito. Esta propriedade também é conhecida como blindagem magnética perfeita na qual o material exclui completamente o campo magnético externo no seu interior, deixando apenas uma pequena faixa de penetração de campo em suas bordas. No entanto, estudos aprofundados mostram que existem duas classes de supercondutores [2]:

- Supercondutores do Tipo I – Blindam perfeitamente o campo magnético até o campo crítico H_c . Acima de H_c o material permite a entrada completa do campo magnético aplicado;
- Supercondutores do Tipo II – Apresentam o mesmo comportamento do Supercondutor de Tipo I até o campo crítico H_{c1} . Acima deste campo o supercondutor permite a entrada quantizada do campo magnético até H_{c2} . Para campos acima de H_{c2} o campo magnético penetra completamente no material.

A vasta implementação da tecnologia dos supercondutores é limitada pela refrigeração destes materiais para que se mantenham abaixo da temperatura crítica. Para materiais com temperatura crítica abaixo de 77 K, a substância refrigerante é o hélio líquido, para os demais, a substância refrigeradora é o nitrogênio líquido (cerca de 100 vezes mais barato que o hélio líquido). Apesar da desvantagem da refrigeração, compreender as características de resistividade elétrica e blindagem magnética abre a oportunidade para aplicações tecnológicas que partem de limitadores de corrente elétrica de curto-circuito a trens de levitação magnética.

No caso do trem de levitação supercondutor, também conhecido como MagLev, usa-se o conceito de blindagem magnética, por exemplo, a partir de pastilhas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ refrigeradas com nitrogênio líquido. As pastilhas supercondutoras são apoiadas em regiões com um intenso campo magnético e, por ser um supercondutor do Tipo II, algumas linhas de campo magnético consegue penetrar material. A combinação da blindagem magnética com a penetração de algumas linhas de campo gera uma força que produz levitação estável à pastilha sem o uso de

controladores (Figura 1.2). A UFRJ está desenvolvendo um protótipo deste veículo, chamado de MagLev Cobra [3], com características voltadas para características do relevo brasileiro.

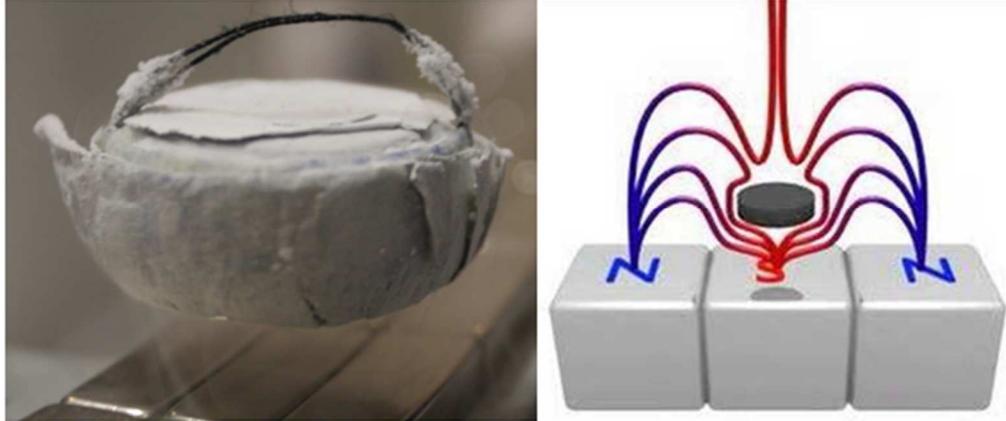


Figura 1.2 – Levitação magnética supercondutora. A esquerda um supercondutor flutuando sobre um trilho de ímãs permanentes e a direita o esquema das linhas de fluxo com a blindagem magnética. No esquema o supercondutor não permite a entrada de campo magnético mas se aumentar o peso a ser sustentado, as linhas de fluxo podem penetrar no material.

Os supercondutores também são utilizados para construir magnetômetros de alta sensibilidade, conhecido como SQUIDs (*Superconductor Quantum Interference Devices* – Dispositivo Supercondutor de interferência Quântica). O SQUID consiste em uma espira supercondutora com uma ou mais áreas de tunelamento de elétrons em uma barreira de potencial. Quando um fluxo magnético penetra no SQUID, surge uma corrente elétrica induzida que pode ser detectada. Devido à sensibilidade, os SQUIDs são utilizados em estudo de anomalias do campo magnético terrestre, na prospecção de minerais, monitoramento de processos corrosivos e magnetoencefalografia, neste último detectando o campo magnético da ordem de 10^{-10} a 10^{-12} teslas gerados pela corrente elétrica cerebral.

Outra forma de aproveitar a sensibilidade dos supercondutores com campo eletromagnéticos é sua utilização na detecção de ondas eletromagnéticas. Em especial, os supercondutores possuem uma alta sensibilidade com ondas submilimétricas e podem ser usados para detecção e misturador de frequência desta classe de ondas.

Utilizando agora a propriedade resistência elétrica nula a temperaturas abaixo de T_c , é possível construir um sistema no qual o supercondutor atinge a fase resistiva ao atingir a densidade de corrente desejada. Estes dispositivos chamam-se limitadores de corrente supercondutores e podem proteger circuitos eletrônicos por aumentar a

impedância do circuito no momento em que a injeção de corrente supere a estipulada.

Considerando a importância científica da supercondutividade associado à área de aplicações tecnológicas, este trabalho se concentra em estudar a estrutura e os mecanismos que permitem a aplicação de supercondutores em limitadores de corrente e misturadores de frequência de ondas submilimétricas. Com a proposta de inovação, o estudo foi feito baseado em um filme espesso do cuprato supercondutor de mercúrio utilizando a técnica de ablação a laser. Desta forma o trabalho será apresentado na seguinte forma:

- No capítulo 2 será apresentado um resumo histórico das estruturas dos supercondutores até a obtenção da estrutura do objeto de estudo desta tese que é o $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$;
- No capítulo 3 será desenvolvida o embasamento teórico dos fenômenos de transporte para a aplicação em limitadores de corrente e misturadores de frequência;
- No capítulo 4 serão descrito as técnicas experimentais utilizadas para fabricação do filme fino e das medidas de transporte;
- No capítulo 5 será detalhado o processo de sintetização da fase supercondutora;
- No capítulo 6 será apresentado e discutido os resultados das medidas, juntamente com as propostas de continuidade do trabalho e
- No capítulo 7 é apresentada a conclusão.

2 A ESTRUTURA DOS CUPRATOS SUPERCONDUTORES

2.1 A Descoberta da Supercondutividade

Em 1908, Heike Kammerling Onnes iniciou a área da física de baixas temperaturas ao liquefazer o hélio em seu laboratório em Leiden. Três anos após, em 1911, Onnes descobre que a resistência elétrica DC do mercúrio é nula a temperaturas abaixo de 4,15 K [1], configurando uma transição de fase abrupta de um estado onde o material apresentava resistência elétrica para um novo estado de resistência nula que foi chamado de Estado Supercondutor (Figura 2.1). Onnes foi agraciado com o Prêmio Nobel da Física em 1913 devido a suas investigações da matéria à baixa temperatura e a liquefação do hélio.

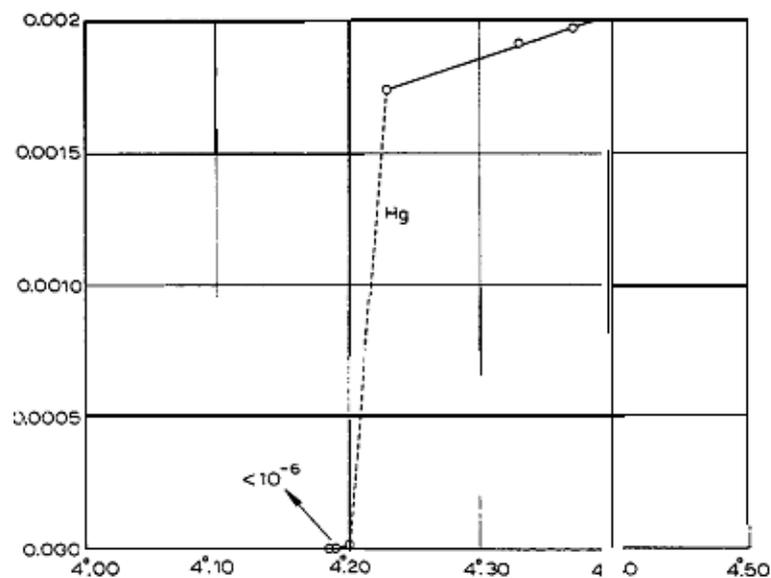


Figura 2.1 - Dados da resistividade em função da temperatura obtidos por Kammerling Onnes que permitiram a descoberta da supercondutividade no mercúrio. (Fonte: Nobel Lectures em www.nobelprize.org [4])

Utilizando a mesma metodologia de Onnes, no ano 1913 foi descoberto a supercondutividade do elemento chumbo com uma transição de fase em 7,2 K. Depois de 17 anos, em 1930, medidas apresentam o nióbio com a temperatura de transição de 9,2 K. Novas medidas foram realizadas com vários outros elementos da tabela periódica e 23 elementos apresentaram o comportamento supercondutor (Figura 2.2). A temperatura de transição destes elementos não ultrapassa de 10 K, como é possível conferir na Tabela 2.1.

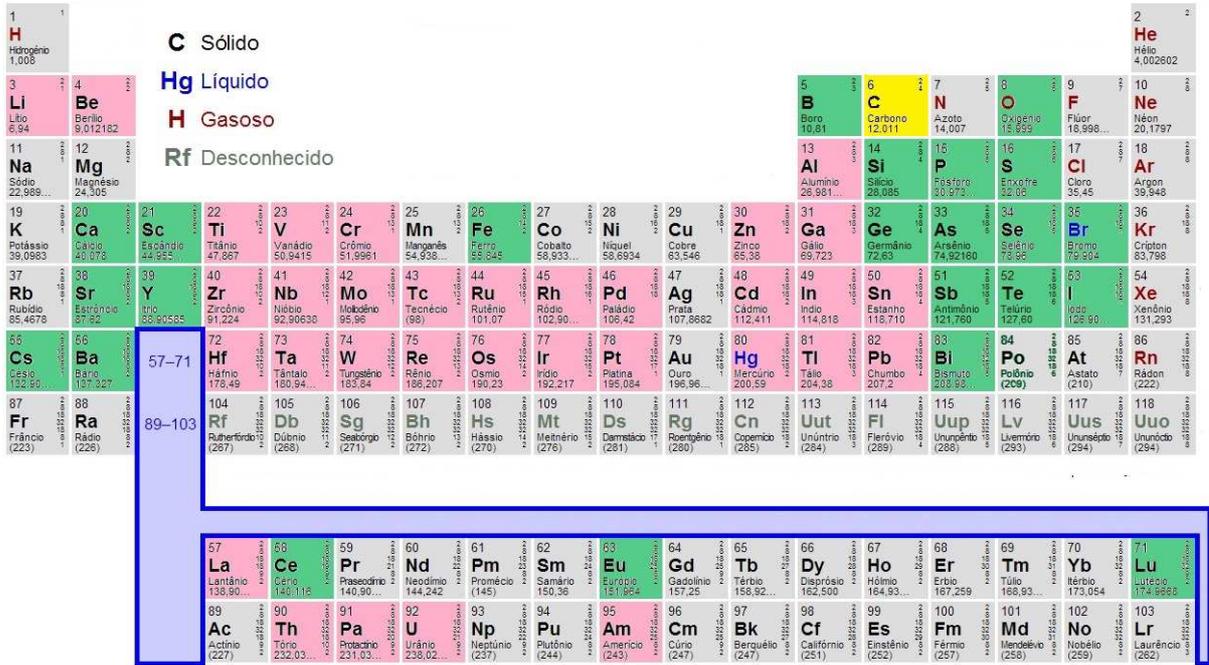


Figura 2.2 - Tabela periódica com os elementos supercondutores: ■ a pressão ambiente, ■ somente a altas pressões e ■ normalmente não são supercondutores, apenas algumas fases que possuem um grande alinhamento de átomos pode apresentar supercondutividade a temperaturas menores que 15 K.

Tabela 2.1 - Alguns elementos químicos que apresentam supercondutividade. Uma lista completa pode ser obtida na referência [2][3].

Z	Elemento	Temperatura de Transição Supercondutora (K)
4	Be	0,026
13	Al	1,18
30	Zn	0,85
41	Nb	9,25
57	La (alfa)	4,88
57	La (beta)	6,3
73	Ta	4,47
75	Re	1,70
80	Hg (alfa)	4,15
80	Hg (beta)	3,9

As ligas e compostos também foram extensivamente estudados, em especial as chamadas A15, como o Nb₃Sn, Nb₃Ga e Nb₃Ge e suas temperaturas críticas chegam ao máximo em 23,2 K. Estes supercondutores da “primeira geração” foram

nomeados Supercondutores de Baixa Temperatura Crítica (ou, em inglês, *Low T_c Superconductors*).

2.2 Supercondutores de Baixa Temperatura Crítica

Os elementos químicos que apresentam a supercondutividade se localizam em duas regiões da tabela periódica (Figura 2.2): do lado esquerdo como metais de transição e do lado direito como metais pós-transição. Dentre estes elementos alguns só transicionam para a fase supercondutora como filmes finos (Ca, Si, Ge, Pd, etc.).

A maioria dos elementos supercondutores possui estrutura cristalográfica simétrica, como a estrutura cúbica de face centrada (CFC), cúbica de corpo centrado (CCC) ou hexagonal compacta (HC). As estruturas CFC e HC possuem uma boa compactação e cada átomo está cercado por 12 vizinhos equidistantes, indicando uma correlação entre a rede cristalina e o fenômeno eletrônico.

Os compostos supercondutores, que são formados por combinações de elementos, apresentam estrutura cristalina variada: CFC tipo NaCl, CCC tipo CsCl, hexagonal tipo MgZn₂, cúbica tipo AuCu₃, etc. Uma lista destes compostos é apresentado na Tabela 2.2 e a Figura 2.3 mostra a estrutura cristalina de duas simetrias comuns nestes compostos. De forma geral, há uma tendência dos materiais supercondutores serem estequiométricos, ou seja, possuírem números inteiros em suas fórmulas químicas moleculares. Alguns outros, como o Nb_{0,75}Zr_{0,25} e Nb_{0,75}Ti_{0,25}, possuem taxas de átomos expressa em semi-inteiros mas que podem ser facilmente expressas em números inteiros, porém outros compostos, como o Mo_{0,38}Re_{0,62} não se adequam a este formato inteiro.

Tabela 2.2 – Alguns compostos supercondutores com suas respectivas estruturas e temperatura de transição. Uma lista pode ser encontrada no livro de Charles Poole [2].

Composto	T_c (K)	Estrutura (Símbolo de Strukturbericht)
NbN	17,3	CFC (B1)
Fe ₃ Re ₂	6,6	Tetragonal (D8 _b)
Nb ₃ Au	11,5	Cúbica (A15)
Nb ₃ Ga	21	Cúbica (A15)
Nb ₃ Ge	23,2	Cúbica (A15)
Ir _{0,4} Nb _{0,6}	10	CCC (A12)

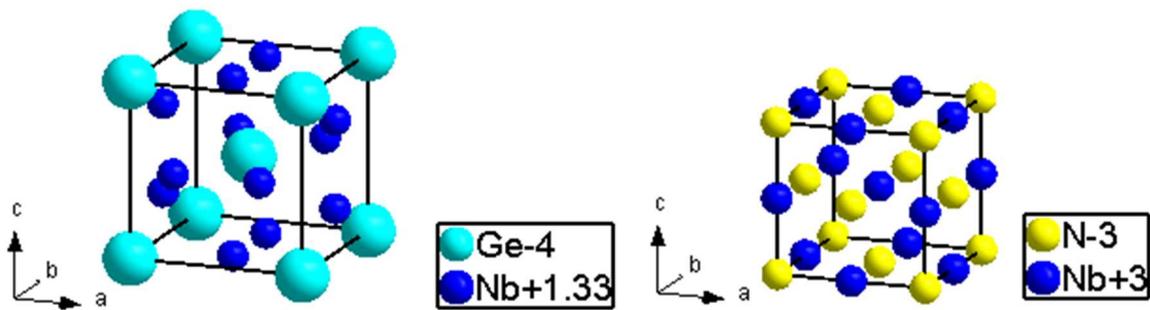


Figura 2.3 - Duas estruturas cristalinas comuns aos supercondutores de primeira geração: à esquerda o Nb₃Ge representando os compostos A15 (Uma CCC de Germânio com dois átomos de Nióbio em cada face) e à direita o NbN tipo NaCl (Uma estrutura CFC de Nióbio deslocada de uma estrutura CFC de Nitrogênio)

De fato, a temperatura de transição é muito sensível a estequiometria, e experimentos com Nb₃Ge mostram que pequenas variações desta fórmula varia a temperatura de transição de 6 K para 17 K, chegando até o valor recorde de 23,2 K. Em menor frequência ocorre no caso do Cr₃Ir que possui temperatura de transição de 0,16 K, porém chega a 0,75 K com a estequiometria Cr_{0,82}Ir_{0,18}.

Um grupo de grande interesse dos compostos supercondutores são as ligas metálicas, que são soluções sólidas ou misturas onde os átomos constituintes estão aleatoriamente distribuídos nos sítios da rede cristalina. Já um composto intermetálico, que também pode ser supercondutor de baixa temperatura crítica, tem características similares às ligas, possuindo proporções definidas de átomos e são cristalograficamente ordenados de forma que a célula unitária é replicada em todo espaço gerando a rede.

As ligas binárias randômicas são compostas por dois elementos de transição que foram misturados em todas as proporções em experimentos. A temperatura de transição obtida pode ser maior que dos dois elementos constituintes ou até mesmo menor que a temperatura de transição de ambos (Figura 2.4). Correlacionou-se estas propriedades das ligas ao número de elétrons de valência de cada elemento, incrementando ou reduzindo a temperatura crítica.

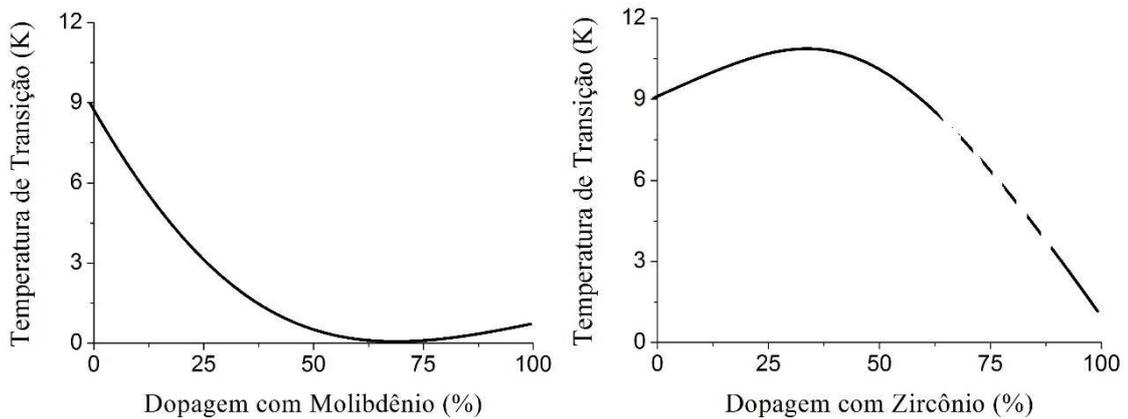


Figura 2.4 – Dopagem de uma liga de Níobio com diferentes elementos. Repare a diferença das curvas, com o Zircônio melhorando a temperatura crítica da liga e o molibdênio podendo destruir a supercondutividade.

Outro parâmetro de importância nas ligas binárias é a simetria da rede cristalina (Figura 2.5). A rede CCC é a mais estável para a densidade de elétrons de valência N_e entre 4,5 e 6,5 e a estrutura HC a mais estável fora desta faixa. A temperatura máxima de transição ocorrem na instabilidade da rede cristalina, onde ocorre a transição da rede HC para CCC. A menor temperatura de transição ocorre com N_e entre 5,5 e 6,0, onde a estrutura CCC é a mais estável.

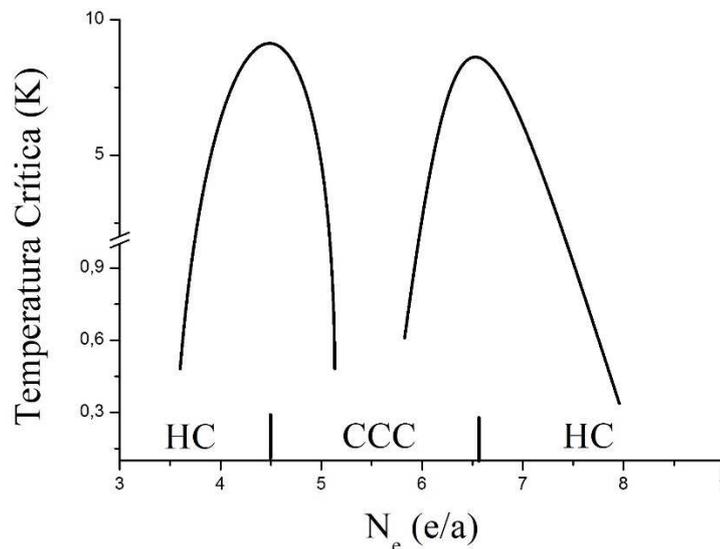


Figura 2.5 – Esboço da dependência da estrutura com a temperatura de transição. N_e indica o número de elétrons fora da camada eletrônica completa.

A maioria das ligas possuem estequiometria na proporção 1:1, 1:2 ou 1:3 e geralmente ao menos um constituinte da liga é um elemento supercondutor. Exceto pelo composto VRu, as ligas binárias possuem temperatura de transição acima da temperatura de seus constituintes.

Conforme foi mostrado nesta sessão, vários compostos foram produzidos a fim de aumentar a temperatura de transição do supercondutor, mas a temperatura máxima obtida foi de 23,3 K para a liga Nb₃Ge em 1965 [5]. Esta temperatura limite já havia sido prevista por Bardeen, Cooper e Schrieffer em 1957 [6] considerando que o fenômeno da supercondutividade era causado pelas vibrações da rede cristalina (fônons) que mediavam a atração entre os elétrons. De uma forma simplificada, um elétron move o obstáculo (átomo) da rede cristalina para a livre passagem do outro elétron, retirando as colisões dos elétrons com os átomos e, conseqüentemente, a resistência elétrica. Devido a importância da contribuição científica, Bardeen, Cooper e Schrieffer foram agraciados com o Nobel de Física em 1972.

2.3 Supercondutores de Alta temperatura Crítica (Cupratos)

Apesar do esforço da comunidade científica, após 70 anos da descoberta da supercondutividade a temperatura continuou limitada a 23,2 K, dificultando novas aplicações tecnológicas.

Em abril de 1986, J. G. Bednorz e K. A. Müller ao realizar pesquisas em estruturas de perovskitas descobriram um novo supercondutor de temperatura crítica de 30 K e publicaram um trabalho com título "*Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*" [7]. Muitos pesquisadores não acreditaram neste novo composto visto que nos anos antecedentes vários erros de interpretação de resultados foram cometidos em outros artigos. Entretanto, os resultados produzidos por Bednorz e Müller foram reproduzidos por um grupo de pesquisadores do Japão [8] e por um grupo de pesquisadores americanos [9]. A dupla de pesquisadores recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1987 pela importância da descoberta dos supercondutores em materiais cerâmicos que iniciaram uma nova era da supercondutividade: a supercondutividade de alta temperatura crítica (Ou, do inglês, *High T_c*).

Ainda em 1987 foram produzidos compostos a base de Lantânio (LaBaCuO) com temperatura crítica próximo de 40 K [10][11] (Tabela 2.3). Ao se aplicar pressão hidrostática externa sobre esse tipo de amostra obteve-se uma nova temperatura de transição em torno de 52 K [12], indicando que a estrutura do cristal está intimamente relacionada com a temperatura crítica do material.

Tabela 2.3 - Temperaturas críticas da família La_2CuO_4 com diferentes dopagens.

Composto	T_c (K)
La_2CuO_4 [13]	41.5
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [14]	32.0
$\text{La}_{1,92}\text{Sr}_{0,08}\text{CuO}_4$ [15]	25.0
$\text{La}_{1,88}\text{Sr}_{0,12}\text{CuO}_4$ [15]	33.0
$\text{La}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CuO}_4$ [15]	37.0
$\text{La}_{1,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_4$ [15]	35.0

A cela unitária deste composto (La_2CuO_4) é uma cela ortorrômbica com um ponto reticular na face perpendicular ao eixo cristalográfico c , possuindo parâmetros $a = 5,3328 \text{ \AA}$, $b = 5,4227 \text{ \AA}$ e $c = 13,2218 \text{ \AA}$, com todos ângulos internos iguais a 90° . Os eixos a e b possuem a razão de 0,9834, tornando a cela próxima de uma tetragonal. Além destas características, a estrutura possui três simetrias de espelhamento, cada uma em um dos planos cristalográficos. A junção destas operações de simetrias pode ser compactada na nomenclatura $Fmmm$ (Classificação de grupo espacial número 69). Para maiores detalhes das redes de Bravais e grupos de simetria deve-se consultar o Apêndice I desta tese.

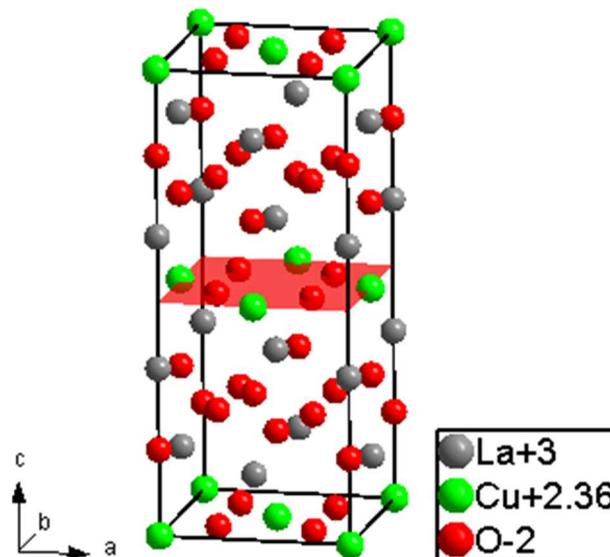


Figura 2.6 – Célula unitária do supercondutor La_2CuO_4 e sua simetria $Fmmm$. O plano destacado de vermelho é um plano de CuO_2 .

O aumento da temperatura crítica com o aumento da pressão hidrostática indica que a compressão da célula cristalina (e a proximidade dos átomos) favorece a supercondutividade. Este efeito previu que substituições químicas com elementos

diferentes que diminuíssem a célula cristalina sem mudança estrutural (pressão química) também causaria o aumento da temperatura crítica.

Nesta ótica foi descoberto o sistema YBaCuO [16], que substituía o Lantânio (La^{+3}) pelo Ítrio (Y^{+3}), aumentando a pressão química e aumentando a temperatura de transição para 90 K. Esta descoberta tornou a supercondutividade mais acessível a diversos grupos de pesquisa e a novas tecnologias pois a refrigeração poderia ser feita usando nitrogênio líquido ao invés de hélio líquido (cerca de 100 vezes mais barato).

A cela unitária do YBaCuO se assemelha do sistema LaBaCuO, possuindo planos de cobre-oxigênio e mantendo algumas posições atômicas. A cela do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ é uma tetragonal (Figura 2.7) com os eixos $a = b = 3,8715 \text{ \AA}$ e $c = 11,738 \text{ \AA}$. Sua simetria espacial é uma simetria $P4/mmm$ (Número 123), indicando possuir uma simetria de rotação de 90° em torno do eixo central paralelo ao eixo c e três simetrias de espelhamento (da mesma forma da família $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$). Na Tabela 2.4 é apresentado outras substituições com terras raras no sítio do Ítrio.

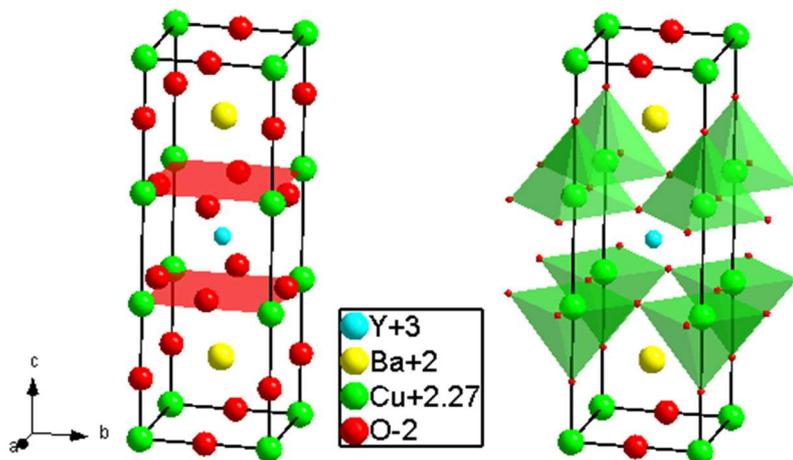


Figura 2.7 - Duas visões da cela unitária do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$: à esquerda destaca os dois planos de CuO_2 e a direita destaca a simetria dos átomos de cobre que constituem o plano de CuO_2 . Nesta família é possível notar o sutil desnível dos átomos de oxigênio em relação a plano de cobre.

Tabela 2.4 - Temperatura crítica da família YBaCuO e algumas dopagens de terras raras no sítio do ítrio, mantendo a simetria cristalina.

Composto	T_c (K)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [17]	92
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [17]	94
$\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [18]	90

ErBa ₂ Cu ₃ O _y [19]	91
YBa ₂ Cu ₄ O ₈ [20]	80

Outro cuprato supercondutor com temperatura crítica maior que a temperatura de liquefação do nitrogênio é o sistema de bismuto, conhecido também pela notação Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y com $n = 1, 2$ ou 3 (Tabela 2.5), cuja estrutura cristalina pode ser observada na Figura 2.8. A estrutura com maior temperatura crítica ($n = 3$) é novamente uma tetragonal, agora com um ponto reticular no centro, com $a = b = 3,8530 \text{ \AA}$ e $c = 37,0720 \text{ \AA}$. O leitor poderá se surpreender com o eixo c ser três vezes maior que as famílias já citadas, isto provém da dupla camada de Óxido de Bismuto situada próximo aos planos de CuO₂. Esta estrutura grande é uma forma de expor todas as simetrias da rede cristalina porém a cela unitária deste composto é de tamanho comparável aos compostos já mostrados. A simetria deste composto é uma $I4/mmm$ (Número 139).

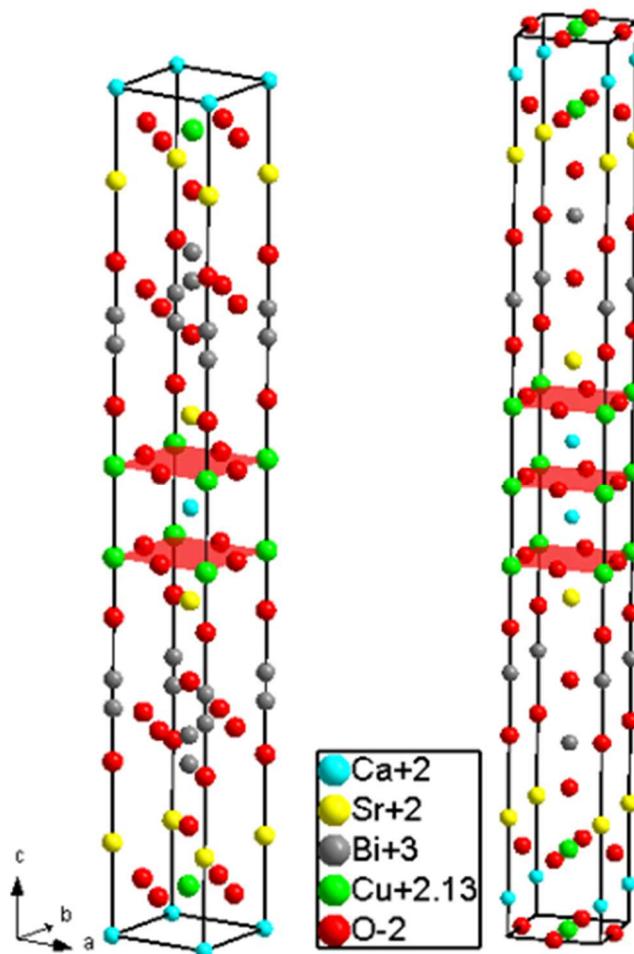


Figura 2.8 - Estrutura cristalina da família de Bismuto. A esquerda o composto com dois planos destacados de CuO₂ (Bi₂Sr₂CaCu₂O₈) e a direita o composto com 3 planos destacados de CuO₂ (Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀).

Tabela 2.5 - Temperatura do sistema Bismuto. Nas duas últimas linhas, diferentes dopagens de chumbo no sítio do bismuto.

Composto	T_c (K)
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₁ Cu ₂ O ₈ [21]	109
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ [23]	111
(Bi _{0,9} Pb _{0,1}) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+x} [22]	108

Outro cuprato que mantém a mesma estrutura do sistema de Bismuto é o sistema de Tálíio, de notação TlSr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3} e Tl₂Ca_{n-1}Ba₂Cu_nO_{2n+4} com n = 1,2 e 3. Dentro dessa família, o composto Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Tabela 2.6), com n = 3, apresenta uma temperatura crítica em função da pressão que pode chegar a 133 K. Até o ano de 1993, esta foi a maior temperatura crítica encontrada. Da mesma forma que o bismuto, a estrutura cristalina do Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ é uma tetragonal com $a = b = 3,8477 \text{ \AA}$ e $c = 35,5859 \text{ \AA}$. O grupo espacial de simetria também é o *I4/mmm* (Número 139).

Tabela 2.6 - Temperatura crítica para dois sistemas de supercondutores a base de Tálíio.

Composto	T_c (K)
Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O _x [24]	100
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ [26]	123

A outra família de grande importância para os cupratos supercondutores é a família do mercúrio da qual se obtém a maior temperatura crítica (133 K) sem o uso de pressão hidrostática externa e que será tratada com maiores detalhes na próxima seção.

Ao juntar todas estas informações em uma única tabela (Tabela 2.7) com a evolução cronológica da temperatura crítica e plotar um gráfico (Figura 2.9) será possível visualizar a importância da supercondutividade na comunidade científica e as novas oportunidades de implementações tecnológicas devido ao incremento da temperatura crítica. Os dados se limitam ao ano de 2000 pois, até o atual momento, não foi descoberto nenhum novo composto que incrementasse a temperatura crítica, assim como a descrição teórica de como ocorre o fenômeno da supercondutividade.

Tabela 2.7 - Evolução cronológica das temperaturas críticas dos supercondutores. Em 2014 ainda não foi possível superar a máxima temperatura crítica obtida pela família de mercúrio.

Número	Composto	T _c (K)	Ano
1	Hg	4,1	1911
2	Pb	7,2	1913
3	Nb	9,2	1930
4	NbN _{0.96}	15,2	1950
5	Nb ₃ Sn	18,1	1954
6	Nb ₃ (Al _{0.75} Ge _{0.25})	20-21	1966
7	Nb ₃ Ga	20,3	1971
8	Nb ₃ Ge	23,2	1973
9	Ba _x La _{5-x} Cu ₅ O _y	30-35	1986
9a	(La _{0.9} Ba _{0.1}) ₂ Cu _{4-d} com pressão 1 GPa	52	1986
10	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-d}	92	1987
12	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110	1988
13	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125	1988
13a	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀ com pressão 7 GPa	131	1993
14	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+d}	133	1993
14a	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+d} com pressão 25 GPa	155	1993
14b	HgBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+d} com pressão 30 GPa	164	1994
14c	(Hg _{0.8} Pb _{0.2})Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+d}	133	1994
14d	(Hg _{0.8} Re _{0.2})Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+d}	133	1995
15	(Hg _{0.8} Tl _{0.2})Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+d}	138	1996

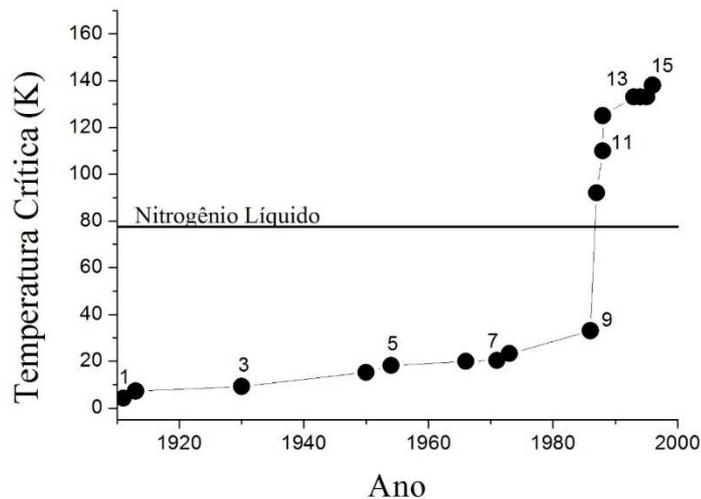


Figura 2.9 - Desenvolvimento cronológico das descobertas de novos supercondutores e suas respectivas temperaturas de transição, conforme Tabela 1.7.

Apesar da ausência teórica do fenômeno nos cupratos supercondutores, há bastante informação e conhecimento desses materiais na literatura. Abaixo será enumerado alguns fatores importantes que estão ligados à estrutura:

1. Todos cupratos possuem estruturas de planos como mostra a (Figura 2.10);
2. O fluxo de corrente supercondutora ocorre nos planos de condução (CuO_2) e planos de ligação que unem os planos de condução;
3. Cada átomo de cobre (Cu^{+2}) do plano de condução está cercado por quatro oxigênios (O^{-2}). Estes planos são unidos por íons de cálcio (Ca^{+2}) que se localizam entre os planos de CuO_2 (Figura 2.10).

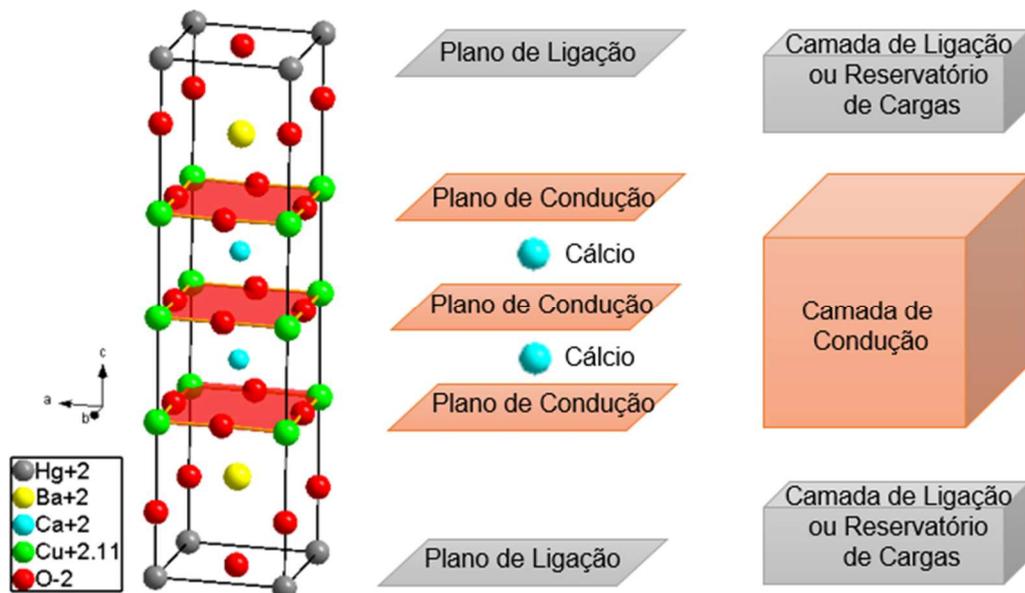


Figura 2.10 - Estrutura de planos para supercondutores. Como exemplo, a estrutura de camadas do $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ com os planos de condução CuO_2 destacados de vermelho e o reservatório de HgO destacado de cinza.

4. Substituições do íon de cálcio são permitidas: o íon Ítrio (Y) é uma substituição do sítio do cálcio pelo ítrio (Y^{+3}); é comum encontrar supercondutores, especialmente o de bismuto, com estrôncio (Sr^{+2}) no sítio do cálcio;
5. Os planos de CuO_2 são levemente ondulados. Acima da temperatura crítica (no estado normal), estes planos conduzem elétrons liberados pelos átomos de cobre. Em temperaturas abaixo da crítica, estes mesmos elétrons se condensam formando Pares de Cooper que geram as correntes supercondutoras (também chamadas de supercorrentes);

6. Cada família de cuprato possui sua própria camada de ligação constituída de um óxido metálico. Algumas vezes essas camadas são chamadas de *reservatórios de carga*, pois são elas que transferem carga para os planos de CuO_2 ;
7. O excesso de carga de oxigênio x (Por exemplo em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) fica localizado nos reservatórios de carga, em uma distribuição intersticial não periódica. Conhecer a quantidade de oxigênio presente na amostra é fundamental para determinar a valência do átomo de cobre e, assim, a quantidade de carga presente nos planos de condução. (Apêndice II)
8. A valência média ideal dos átomos de cobre para otimizar a supercondutividade fica entre 2,16 a 2,20. Isto indica que existe uma relação de 1 ; 6 a 1 ; 5 átomos de cobre Cu^{+3} para Cu^{+2} .

De posse destas informações, é possível utilizar a informação das camadas na escrita das fórmulas químicas moleculares. As camadas de ligação são formadas por óxidos no formato $A_j B_k O_{j+k}$ (geralmente o átomo B é o elemento Bário) e a camada condutora com n planos de CuO_2 expressa por $S_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}$ (o elemento S está descrito no item 4 logo acima, possuindo uma unidade a menos que o átomo de Cu por ficar entre os planos de CuO_2). Unindo estas informações, temos a fórmula química molecular básica $A_j B_k S_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+j+k}$. Alguns exemplos estão presentes na Tabela 2.8, juntamente com a notação de quatro dígitos que suprime os elementos, indicando somente o número de cada átomo e o elemento principal da família.

Tabela 2.8 - Fórmula química e notação de quatro dígitos de alguns supercondutores. Destacado de negrito estão os números de planos de CuO_2 .

Fórmula Química $A_j B_k S_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+j+k}$	Notação de quatro dígitos	Número de Planos
$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$	La 0201	1
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$	Hg 1212	2
$\text{CuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ (ou $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$)	Y 1212 (ou Y-123)	2
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	Tl 1223	3
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	Bi 2201	1
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$	Tl 2234	4

Recomendo que o leitor volte ao início desta seção para que, agora com conhecimento do sistema de planos dos supercondutores, analise com cautela as estruturas cristalinas apresentadas. Propositamente o plano de CuO_2 foi destacado de vermelho com átomos de Cobre em verde e Oxigênio em vermelho. Repare também a disposição dos reservatórios de carga.

Todas as estruturas cristalinas apresentadas nesta tese foram geradas através das informações cristalográficas catalogadas no banco de dados disponíveis na Base de Estruturas Cristalinas [25] assinada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Em particular, a principal fonte usada desta base foi do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database* - Base de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas).

2.3.1 Supercondutores a Base de Mercúrio

Uma das primeiras evidências experimentais dos cupratos a base de mercúrio foi mostrada por Putilin [26] em 1991 sintetizando compostos de fórmula $\text{HgBaRCu}_2\text{O}_{6+x}$ (Com R sendo um elemento de terra rara como La, Nd, Eu, Gd, Dy e Y). Esses compostos são similares à série do Tálho, descrito na seção anterior. O conteúdo do oxigênio era desconhecido, porém sugeriu-se que a quantidade adequada de oxigênio forneceria a valência de 2,2 para o cobre (Localizado nos planos de CuO_2 , onde ocorre a condução de elétrons), em analogia ao sistema que já estava bem determinado de Ítrio (Y-123).

No caso da família $\text{HgBa}_2\text{RCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, pode-se avaliar que a valência média do cobre é representada por $1,5 + \delta$, sugerindo que a valência encontrava-se abaixo da necessária. Uma sugestão para solucionar este problema da valência seria a substituição do cátion La^{+3} pelo Ca^{+2} . A tentativa não obteve sucesso e a substituição parcial do Ca^{+2} por Eu^{+3} no composto $\text{HgBa}_2\text{EuCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ também não gerou a fase supercondutora.

Uma segunda tentativa de solucionar o problema foi sintetizar o composto de mercúrio, porém com uma quantidade menor de átomos de cobre ($n = 1$) por cela unitária. Como nesse caso só há um único plano de CuO_2 , pequenos valores de oxigenação poderiam ser suficientes para induzir a supercondutividade. Neste caso a valência média do cobre seria dada pela expressão $2(1+\delta)$.

A síntese deste primeiro membro da família Hg-1201 ($\text{HgBa}_2\text{Cu}_1\text{O}_{4+\delta}$) foi um sucesso, obtendo a temperatura crítica de 94 K e resultou em uma publicação [28] de grande importância para o meio científico. Estrutura cristalina deste composto é uma tetragonal simples (Figura 2.11), possuindo um único plano de CuO_2 e sendo compacta, com $a = b = 3.8777 \text{ \AA}$ e $c = 9,5073 \text{ \AA}$, e simetria $P4/mmm$ (No 123).

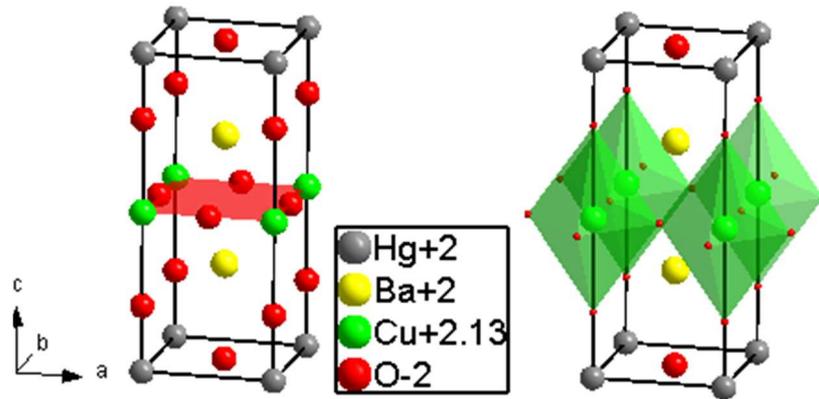


Figura 2.11 - Estrutura cristalina do $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$. À esquerda o plano de CuO_2 em destaque e à direita a simetria do cobre no plano de CuO_2 , formando octaedros.

Após a descoberta de Putilin e colaboradores, grupos de pesquisa investiram na síntese das demais famílias do supercondutor de mercúrio. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 2.9 e na Figura 2.12, e os membros mais altos da família (n maior que 5) são difíceis de serem estabilizados em reações. A correlação entre condução de elétrons e planos de CuO_2 pode levar a falsa conclusão que quanto maior a quantidade de planos, maior a temperatura crítica. Repare que a máxima temperatura crítica é obtida com três planos de CuO_2 , o que justifica o foco deste tese na família Hg-1223.

Tabela 2.9 – Temperatura crítica da família do supercondutor Hg-12(n-1)n. Em destaque a maior temperatura crítica dos supercondutores sem dopagens.

N	Composto	Hg-12 (n-1) n	T _c (K)
1	$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ [29]	Hg-1201	98
2	$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+x}$ [29]	Hg-1212	127
3	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ [29]	Hg-1223	134
4	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+x}$ [30]	Hg-1234	125
5	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+x}$ [31]	Hg-1245	110
6	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_5\text{Cu}_6\text{O}_{12+x}$ [31]	Hg-1256	96
7	$\text{HgBa}_2\text{Ca}_6\text{Cu}_7\text{O}_{12+x}$ [31]	Hg-1267	88

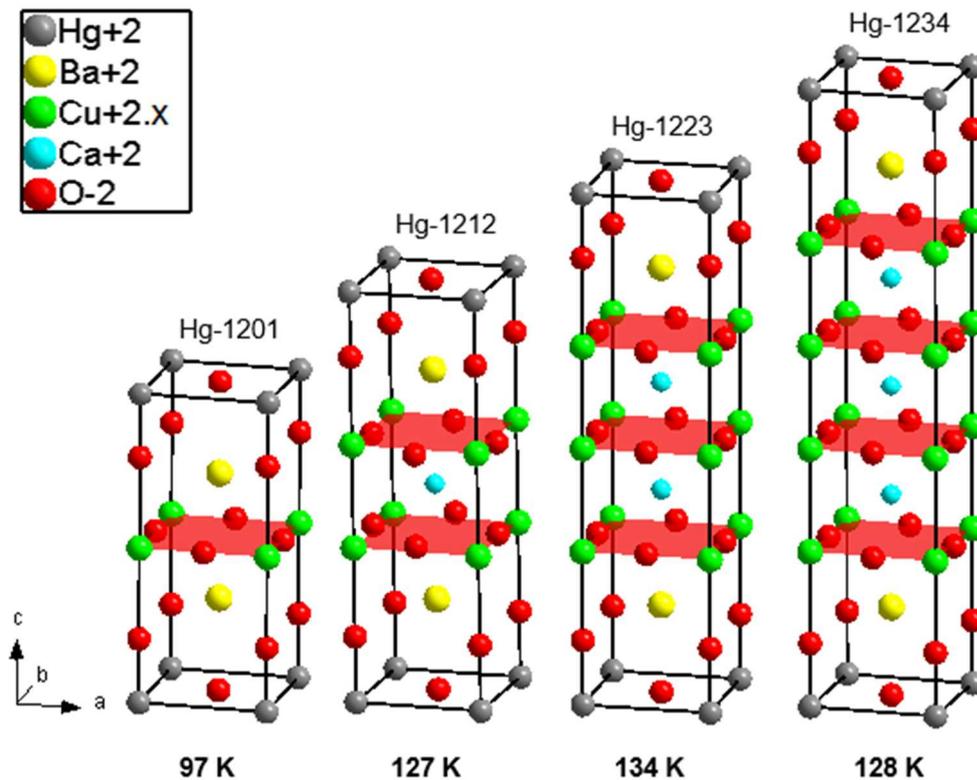


Figura 2.12 - Estrutura cristalinas da família $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ - Hg - $12(n-1)n$. Da esquerda para a direita temos $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ e $n = 4$, sendo o T_c indicado abaixo da estrutura. Todas as estruturas têm simetria $P4/mmm$ e os planos de Cu-O são ressaltados.

2.3.2 Supercondutores a Base de Mercúrio Dopados com rênio

O processo de síntese do supercondutor de mercúrio passa pela manipulação de reagentes ou precursores em atmosferas controlada. O principal motivo deste cuidado é garantir que o composto não se contamine com o gás CO_2 , reagindo com o bário presente nas amostras.

A substituição do mercúrio pelo carbono foi inicialmente observada por Kopnin [32] com amostras do tipo Hg-1223 que exibiam a temperatura de transição abaixo da esperada e também a supercondutividade era suprimida em amostras de Hg-1234 devido a substituição do íon $[\text{HgO}_2]^{-2}$ por $[\text{CO}_3]^{-2}$. A explicação da queda da supercondutividade era que o carbono induzia distorções locais nos planos de CuO_2 [33], modificando a valência média ideal para o cobre.

Muitos pesquisadores indicaram que a substituição do mercúrio por um cátion de mais alta valência poderia estabilizar a estrutura dessa família, coibindo a entrada do carbono na posição do mercúrio. Shimoyama *et al* [34] trabalharam com vários elementos da mesma série e encontrou no Rênio a melhor substituição. Yamaura *et*

a/ [35] indicaram que o Re substitui o sítio o Hg ao invés do sítio do Cu. Neste caso o Re se localiza no plano de HgO, assumindo uma coordenação octaédrica (Figura 2.13) com os oxigênios, tal como o ReO_6 . Os parâmetros de rede deste composto (Hg,Re)-1223 são $a = b = 3,8544 \text{ \AA}$ e $c = 15,6877 \text{ \AA}$ e são bem próximas do composto não dopado. A estrutura de rede continua uma tetragonal com grupo de espacial $P4/mmm$.

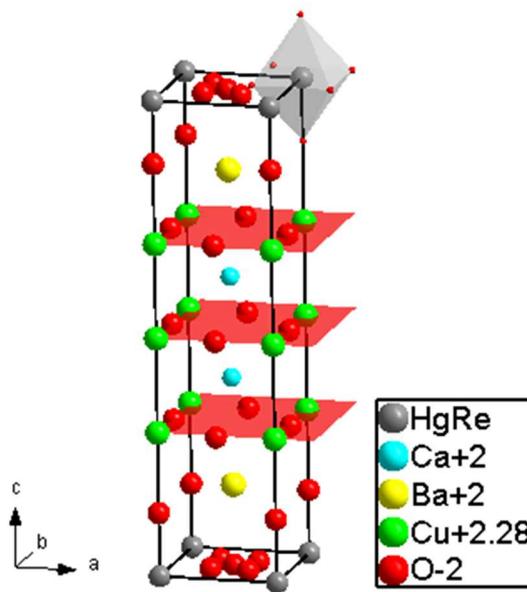


Figura 2.13 - Estrutura cristalina do supercondutor de mercúrio dopado com Rênio $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,89}$. Em destaque os planos de CuO_2 e o octaedro do átomo de Rênio.

A substituição ideal do mercúrio pelo rênio deve ser de 18% nominal [35], fazendo com que cada cela primitiva do composto possua em média um átomo de Re, evitando a contaminação por carbono e, assim, aumentando a durabilidade do material. Caso a proporção da substituição seja maior, o rênio precipitará não formando a fase supercondutora.

Foi descoberto por Passos *et al* [37], utilizando o espalhamento anômalo de raios X e refinamento Rietveld, a coexistência da fase Hg-1223 e (Hg,Re)-1223 na amostra de estequiometria nominal $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ otimamente dopada com oxigênio. A célula cristalina sofreu uma compressão no eixo cristalográfico c de $15,7015 \text{ \AA}$ para $15,6880 \text{ \AA}$, fato que explica o desdobramento dos picos do plano (0 0 1) na Figura 2.14. Os dados de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostraram a proporção estequiométrica de $\text{Hg}_{0,80}\text{Re}_{0,20}\text{Ba}_{1,99}\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{2,98}\text{O}_{8+d}$ no

centro do grão supercondutor e a proporção $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_{2,02}\text{Ca}_{2,03}\text{Cu}_{2,99}\text{O}_{8+d}$ no contorno do grão.

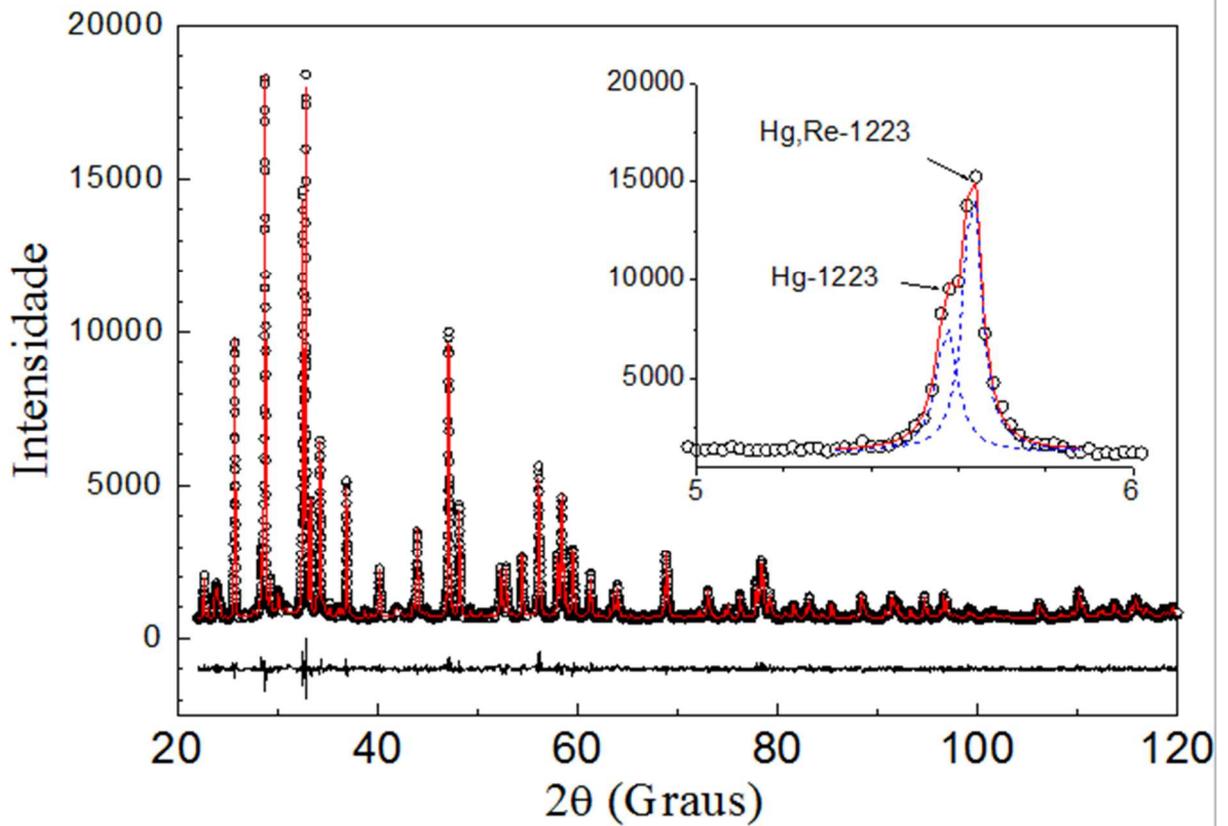


Figura 2.14 - Difratoograma de uma amostra de (Hg,Re)-1223. No quadro interior é possível perceber dois ajustes referentes a fase Hg-1223 e (He,Re)-1223, mostrando a coexistência de fases.

3 FENÔMENO DE TRANSPORTE EM SUPERCONDUTORES CERÂMICOS

3.1 Parâmetros Críticos

Os supercondutores podem ser caracterizados de acordo com três parâmetros críticos:

- Temperatura crítica (T_c) – Temperatura abaixo da qual ocorre a formação de superelétrons;
- Campo Magnético Crítico – H_c no caso de supercondutores do Tipo I (que blindam completamente campos menores que H_c) e H_{c1} e H_{c2} no caso de supercondutores do Tipo II (que blindam completamente campos menores que H_{c1} e permitem a passagem de parte do campo entre H_{c1} e H_{c2});
- Densidade de Corrente Crítica (J_c) – densidade de corrente elétrica máxima transmitida sem perdas por um supercondutor. Acima deste valor crítico o supercondutor apresenta dissipação de energia.

Os três parâmetros estão correlacionados, como a densidade de corrente crítica que, por exemplo, varia com o campo magnético e a temperatura no supercondutor. A relação exata entre estes três parâmetros ainda é alvo de estudos e suas dependências variam de acordo com o composto. Sem perdas de generalidades, é possível construir um gráfico tridimensional (Figura 3.1) que auxilia a interpretação: a fase supercondutora somente existe no interior da superfície azulada e os maiores valores de cada parâmetro crítico só é obtido quando os outros dois são nulos.

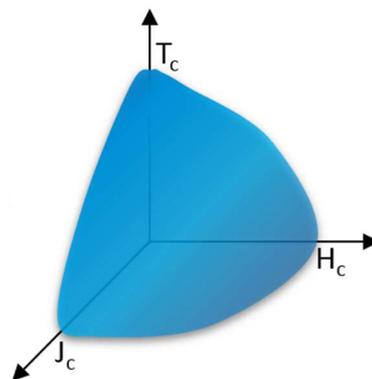


Figura 3.1 - Parâmetros críticos supercondutores tipo I. Na região interna a superfície existe a fase supercondutora e na região externa existe o estado normal.

Realizando uma análise da energia do estado supercondutor, a condensação de elétrons (Formação de pares supercondutores ou superelétrons) armazena energia na fase supercondutora que pode ser gasta no transporte de correntes ou na blindagem de campos. Ao tentar transportar corrente sob campo magnético aplicado, a energia total da fase deve ser dividida entre os dois fenômenos, diminuindo assim a capacidade de blindagem magnética e/ou o transporte de corrente.

A relação destes dois parâmetros com a temperatura pode ser explicado pelo modelo de dois fluídos: um constituído por elétrons no estado normal e outro nos elétrons no estado supercondutor (chamado de superelétrons durante o texto). Quando o supercondutor é resfriado abaixo de T_c , os elétrons normais são transformados em superelétrons. Esta interpretação pode ser equacionada como:

$$n_n(T) + n_s(T) = n \quad (\text{Equação 1})$$

Com n igual a densidade total de elétrons de condução. Ao atingir a temperatura de 0 K, todos os elétrons de condução estarão condensados no estado supercondutor, ou seja, $n_n(0) = 0$ e $n_s(0) = n$.

Ao utilizar as relações da Teoria de London [2] é possível obter a seguinte relação:

$$n_s \approx \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right] \quad (\text{Equação 2})$$

Que corrobora com o fato da supercondutividade ter seus outros dois parâmetros críticos fortalecidos com a diminuição da temperatura.

3.2 Policristais Supercondutores

Os cupratos supercondutores são cerâmicas policristalinas formadas por vários arranjos de cristais (grãos) orientados aleatoriamente no material. Os grãos possuem formato semelhantes de forma a reproduzir as simetrias da cela unitária e, no caso dos cupratos (Figura 3.2), os grãos possuem faces planas e bordas pontiagudas.

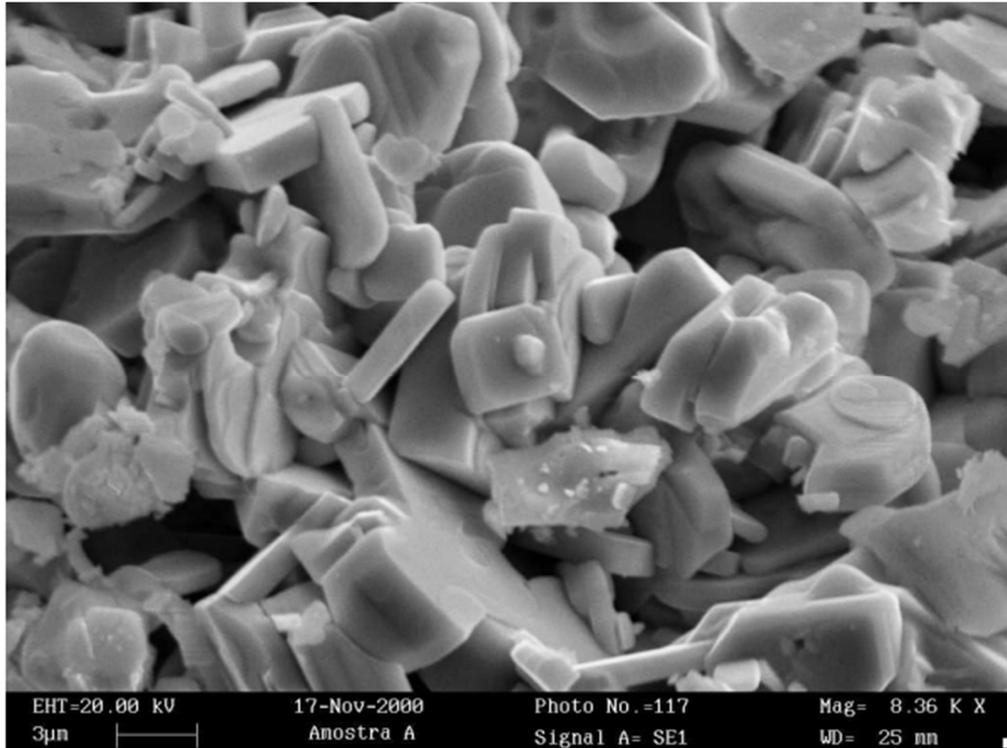


Figura 3.2 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra policristalina do supercondutor (Hg,Re)-1223. Repare a face plana dos grãos. (Fonte: Tese de Doutorado C. A. C. Passos [38])

Na região interna do grão prevalece a presença da fase cristalina do supercondutor e as bordas estão propensas a armazenar fases espúrias e impurezas. É necessário caracterizar este contorno de grão (ou bordas), pois as principais grandezas medidas em laboratório como o campo crítico, a resistividade elétrica e densidade de corrente crítica estão baseados na percolação eletrônica intergrãos. Devido às características das fases espúrias ou impurezas, as junções podem ter comportamento normal, metálico ou isolante.

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, como é o teor desta tese, um dos parâmetros mais importantes, também modulado pelo comportamento das junções, é a densidade de corrente crítica J_c . Nos materiais policristalinos há uma desvantagem, a supercorrente pode ser limitada pelo contato entre os grãos (*weak-links*). Ao ser injetada em um grão, a densidade de corrente atravessa uma região intragranular para atingir o segundo grão por percolação, deve passar pela seção transversal (área de contato) entre eles (região intergranular). Já se sabe que a corrente crítica origina-se primeiramente na região intergranular, por possuir menor área, e das propriedades do contorno de grão. Como a densidade de corrente é mais alta na junção e nos grãos pequenos (ambos devido a menor área), estes são

os primeiros pontos de quebra da supercondutividade no sistema gerando dissipação de energia (Figura 3.3).

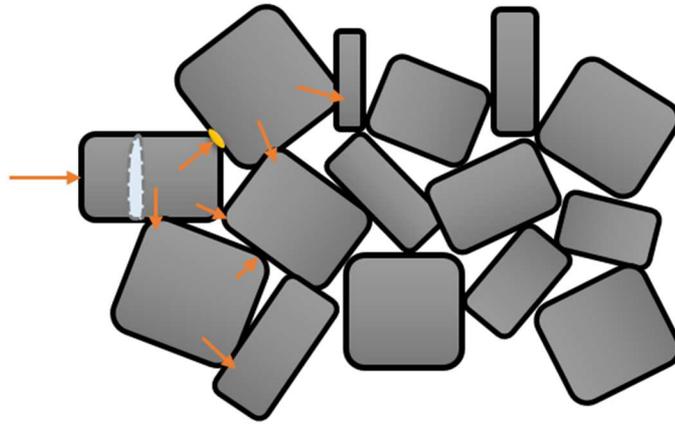


Figura 3.3 - Percolação da corrente supercondutora (setas laranjas) nos grãos do policristal. Em destaque no grão mais à esquerda a área intragrão de tamanho muito maior que a área intergrão (de amarelo).

Apesar da região intragranular prevalecer a fase supercondutora, o grão pode ser formado por mais de uma fase. No caso de possuir uma única fase, chamamos de monocristal e nele o alinhamento das discordâncias não provoca um desvio de alinhamento de planos cristalinos maiores que 5° (contornos de baixo ângulo). Acima destes 5° , os desvios são chamados de contornos de alto ângulo e, por definição, caracterizam a separação de dois cristalitos (Figura 3.4) [39]. Mesmo o grão não formando um cristalito, a supercondutividade não é afetada pois os elétrons podem tunelar entre os planos inclinados entre si. Em geral para o supercondutor (Hg,Re)-1223 em *bulk* os grão são formados por três cristais cujos tamanhos são estimados por 150 nm.

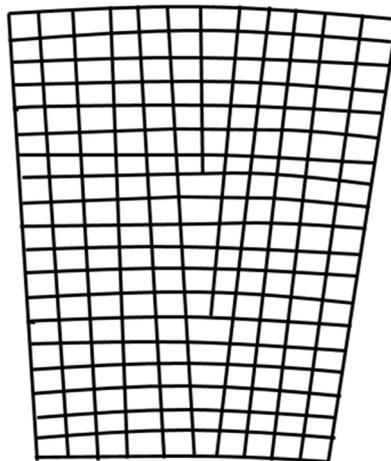


Figura 3.4 - Representação esquemática de uma parede de deslocações.

3.3 Efeito Josephson

A explicação de como os superelétrons podem atravessar regiões resistivas já havia rendido o prêmio Nobel para Brian David Josephson em 1973. Josephson havia feito previsões teóricas das propriedades de supercondutores ao tunelar barreiras [40][41], efeito este que ficou conhecido mais tarde por Efeito Josephson.

O tunelamento Josephson envolve a transferência de pares de Cooper de dois supercondutores através de junções. Os pares podem tunelar de quatro modos:

1. Efeito Josephson DC – transporte de corrente DC através de uma junção sem a presença de campo elétrico ou magnético;
2. Efeito Josephson AC – transporte de uma corrente senoidal através de uma junção;
3. Efeito Josephson AC Inverso – uma voltagem DC é induzida através de uma junção por radiação incidente ou uma corrente de frequência de rádio;
4. Efeito de Interferência Quântica Macroscópica – envolve uma corrente de tunelamento com a dependência de um fluxo magnético oscilatório.

O leitor que desejar conhecer mais detalhes de cada um dos efeitos poderá consultar a referência [2].

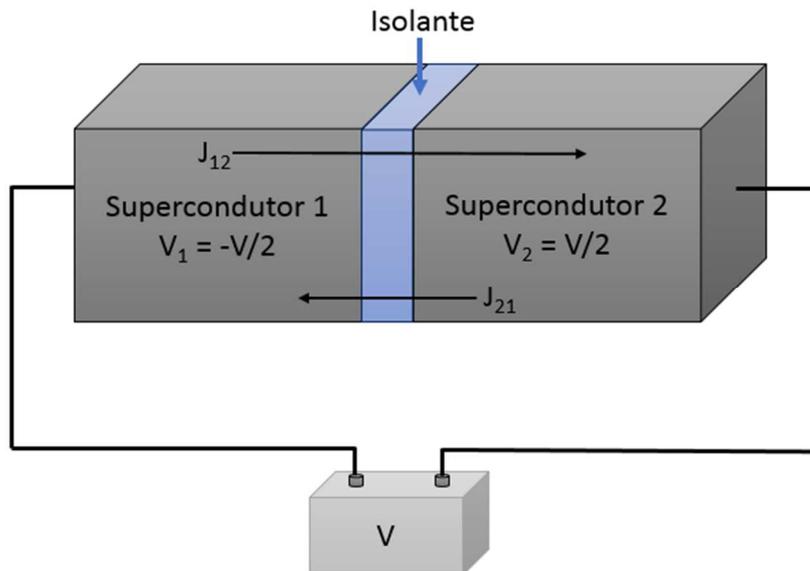


Figura 3.5 - Esquema de uma junção de dois supercondutores por um material isolante.

O Efeito Josephson DC, que será explorado nas medidas experimentais desta tese, está baseado nas teorias de Feynman de 1965. Considerando dois supercondutores

separados por uma barreira de isolante (Figura 3.5) que seja espessa o suficiente para separar os supercondutores, pode-se escrever a equação de Schrödinger para cada lado:

$$i\hbar \frac{d\Psi_1}{dt} = \widehat{H}_1 \Psi_1 \quad (\text{Equação 3})$$

$$i\hbar \frac{d\Psi_2}{dt} = \widehat{H}_2 \Psi_2 \quad (\text{Equação 4})$$

Com Ψ_i a função de onda eletrônica dos pares de Cooper e \widehat{H}_i o Hamiltoniano de cada lado da barreira.

Assumindo que uma voltagem V é aplicada entre os dois supercondutores, escolhe-se o potencial $-V/2$ para o supercondutor 1 e o potencial $+V/2$ para o supercondutor 2. Desta forma, a energia potencial de cada par será $-eV$ e $+eV$.

Na região da barreira isolante teremos o par de equação:

$$i\hbar \frac{d\Psi_1}{dt} = eV\Psi_1 + K\Psi_2 \quad (\text{Equação 5})$$

$$i\hbar \frac{d\Psi_2}{dt} = eV\Psi_2 + K\Psi_1 \quad (\text{Equação 6})$$

com K sendo a constante de acoplamento das funções de onda através da barreira. As funções de solução deste sistema são:

$$\Psi_1 = (n_{S1})^{1/2} e^{i\theta_1} \quad (\text{Equação 7})$$

$$\Psi_2 = (n_{S2})^{1/2} e^{i\theta_2} \quad (\text{Equação 8})$$

$$\emptyset = \theta_2 - \theta_1 \quad (\text{Equação 9})$$

com n_{S1} e n_{S2} a densidade de superelétrons em cada supercondutor e \emptyset_1 a diferença de fase entre a barreira. Substituindo equações de solução nas equações diferencial se obtém, separando a parte real da imaginária:

$$\hbar \frac{dn_{S1}}{dt} = 2K(n_{S1}n_{S2})^{1/2} \text{sen}\emptyset \quad (\text{Equação 10})$$

$$\hbar \frac{dn_{S2}}{dt} = -2K(n_{S1}n_{S2})^{1/2} \text{sen}\phi \quad (\text{Equação 11})$$

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{2e}{\hbar} V \quad (\text{Equação 12})$$

Sabendo-se que a densidade de corrente é o fluxo temporal da densidade de superelétrons migrando do supercondutor 1 para o supercondutor 2, tem-se que:

$$J = e \frac{d}{dt} (n_{S1} - n_{S2}) \quad (\text{Equação 13})$$

$$J = J_c \text{sen}\phi \quad (\text{Equação 14})$$

Com:

$$J_c = \frac{4eK(n_{S1}n_{S2})^{1/2}}{\hbar} \quad (\text{Equação 15})$$

O parâmetro K , constante de acoplamento, é uma quantidade desconhecida. As equações 14 e 15 são chamadas de relações de Josephson e formam a base para o comportamento de tunelamento dos pares de Cooper. Multiplicando a equação 14 pela área da junção encontra-se a corrente crítica $I_c \text{sen}\phi$.

3.4 Junções Supercondutor-Isolante-Supercondutor (SIS)

Passos fez um estudo minucioso das medidas de transporte em supercondutores (Hg,Re)-1223 em seu doutoramento [38], tendo como um de seus objetivos foi caracterizar a junção de grãos deste material e as características do tunelamento. Para isto ele realizou uma série de medidas de corrente crítica afim de determinar a corrente máxima para a amostra em cada temperatura.

Utilizando o resultado destas medidas, Passos comparou o comportamento da densidade de corrente crítica J_c com a teoria de Ambegaokar e Baratoff (Equação 16) [42]. Este modelo, que é baseado no tunelamento Josephson, analisa a dependência da corrente crítica em função da temperatura com a seguinte expressão [43][44]:

$$J_c = \frac{\pi}{2eR_N S} \Delta(T) \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2K_B T}\right) \quad (\text{Equação 16})$$

Com R_N a resistência elétrica das junções no estado normal, S a área transversal, e é a carga elementar eletrônica, K_B é a constante de Boltzmann e $\Delta(T) \approx 1,74\Delta_0(1 - T/T_c^j)^{1/2}$ que é considerado o gap supercondutor da teoria BCS. O termo T_c^j na equação do gap é a temperatura crítica intergrão, ou seja, é a temperatura na qual se inicia a dissipação de corrente entre as regiões intergranulares.

Passos utilizando esta equação para encontrar T_c^j e a densidade de corrente crítica para a temperatura de 0 K $J_c(0)$ através de extrapolações, assumindo que os grãos possuem a geometria cúbica com seção de área de $(1,2 \pm 0,6) \times 10^{-6} \text{ m}^2$. Os valores encontrados $T_c^j = 129 \pm 1 \text{ K}$ e $J_c(0) = (10,1 \pm 0,6) \times 10^5 \text{ A/m}^2$ estão de acordo com a literatura [45] e a estimativa do gap supercondutor de 0,020 eV.

De acordo com Fernandes [46], é possível identificar o tipo de junção no gráfico da densidade de corrente normalizada em função da temperatura reduzida (Figura 3.6). O gráfico deixa claro que os dados colapsam somente na curva teórica do modelo de Ambegaokar e Baratoff. Observa-se que a curva que representa o modelo cujo tipo de junção é Supercondutor-Normal-Supercondutor (SNS) dada por $J_c \propto (1 - t)^2$ [44] e que a curva de Fernandes [46] é dada por $J_c \propto (1 - t)^{1,6}$.

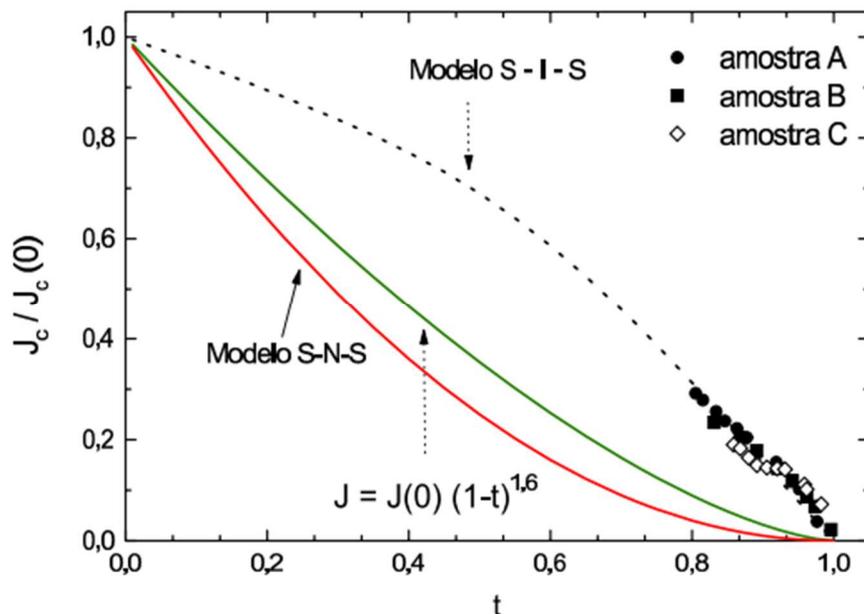


Figura 3.6 - Densidade de corrente crítica de supercondutores (Hg,Re)-1223 com diferentes oxigenações (5%, 10% e 15% de O_2). A linha tracejada representa o ajuste segundo a teoria de Ambegaokar-Baratoff para junções SIS. (Fonte: Tese de Doutorado C. A. C. Passos [38])

Então, como os dados experimentais de corrente crítica podem ser ajustados pela expressão de Ambegaokar e Baratoff, as amostras de supercondutores de (Hg,Re)-1223 apresentam junções do tipo Supercondutor-Isolante-Supercondutor (SIS) [46].

3.5 Limitador de Corrente Supercondutor

Uma das aplicações tecnológicas de um supercondutor relacionado aos fenômenos de transporte é o limitador de corrente supercondutor. Sabe-se que em uma condição de curto-circuito a corrente elétrica pode exceder em até 100 vezes a corrente de operação de um sistema, provocando stress mecânico e elétricos da ordem quadrática da corrente de curto-circuito (Efeito Joule).

O supercondutor possui um excelente perfil para a aplicação em curto-circuitos pois ele transiciona para um estado normal resistivo quando a corrente ultrapassa a corrente crítica, diminuindo a corrente total do sistema e protegendo o circuito elétrico. Há dois tipos de limitadores de corrente: o resistivo, no qual o supercondutor é colocado em série ao circuito e o indutivo aquele onde o circuito é colocado do lado primário de uma bobina e o supercondutor do lado secundário.

Passos [48] utilizou em um circuito, simulando a situação de curto-circuito AC o supercondutor (Hg,Re)-1223 com dimensões de $0,24 \times 0,26 \times 0,60 \text{ cm}^3$ mergulhados no nitrogênio líquido. O resultado (Figura 3.7) mostra a transição de fase onde supercondutor reduziu a densidade de corrente de $0,64 \times 10^2 \text{ A}_{\text{pico}}/\text{cm}^2$ ($6 \text{ A}_{\text{pico}}$) para $0,42 \times 10^2 \text{ A}_{\text{pico}}/\text{cm}^2$ ($4 \text{ A}_{\text{pico}}$). O intervalo de tempo para a ativação da proteção não foi detectada, indicando que o provável tempo de ativação da proteção (tempo de resposta) é da ordem de nanosegundos.

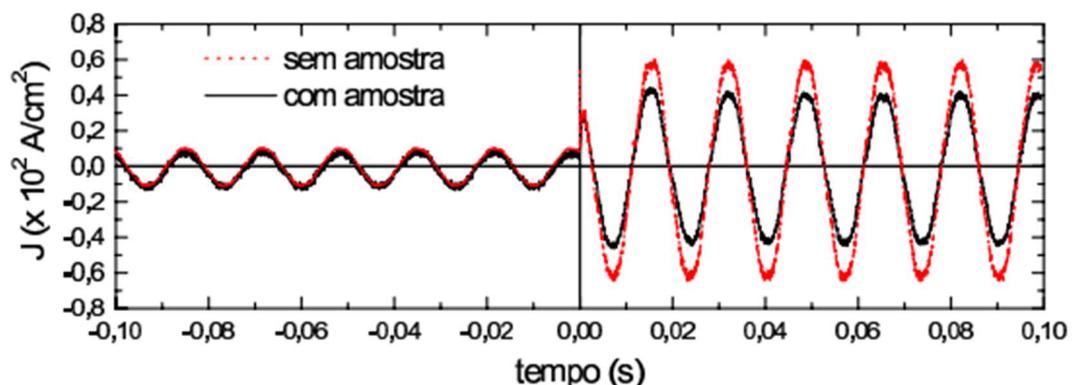


Figura 3.7 - Limitador de corrente supercondutor. A diferença entre as linhas vermelha e preta mostram a ação do supercondutor limitando a corrente do circuito.

Apesar de ter transicionado, e a corrente percolar entre os grãos. Isto causa aquecimento e possíveis perdas estequiométricas ou danos mecânicos. Entretanto o supercondutor testado não sofreu nenhum tipo de dano físico.

O limitador de corrente supercondutora possui a vantagem de ter resposta rápida, não degradar e ter um curto tempo de recuperação. Isto comprova a viabilidade técnica de empregar o supercondutor de mercúrio para proteção de sistemas sensíveis.

3.6 Aplicações

No que se refere as aplicações para filme supercondutores destacam-se as aplicações em um limitador de corrente de falta e o misturador heterodino de frequências.

3.6.1 Limitador Supercondutor de Corrente de Falta

Atualmente o Laboratório de Supercondutividade Aplicada (SUPERA) da Universidade Federal do Espírito Santo aplica os cupratos supercondutores, em especial o (Hg,Re)-1223 produzidos pelo Grupo de Física Aplicada, em dispositivos de limitação de corrente. A resistência elétrica da cerâmica no estado normal é ajustada durante a fabricação para atender às especificações do projeto do limitador. O trabalho desenvolvido pela equipe propõe a utilização (Hg,Re)-1223 como limitador resistivo de corrente de partida de Motor de Indução, sendo o comportamento do sistema verificado por simulação.

O método de partida proposto utiliza supercondutores cuja característica é apresentar impedância nula, quando operado no estado supercondutor e uma impedância puramente resistiva e constante quando operado no estado normal, ou seja, quando algum dos parâmetros temperatura, campo magnético ou densidade de corrente for superior aos valores de T_c , H_c ou J_c .

O filme supercondutor é refrigerado por um sistema criogênico que mantém a temperatura do limitador abaixo de 134 K. Além disso a montagem ser imune a campos magnéticos para que não haja possibilidade de mudança do estado supercondutor por H_c externo. Portanto, a única variável que provocará a transição entre os estados normal e supercondutor do filme será a densidade de corrente

crítica, ou a corrente crítica após definida a área de seção transversal do filme de cerâmica supercondutora.

A ideia básica do projeto é similar à partida com impedância em série, exceto pelo fato de dispensar o uso de contactores ou chaves para inserir e retirar a resistência série no circuito que alimenta o motor, bem como qualquer circuito de controle para comandar tal ação. Para a limitação da corrente de partida, é inserido um supercondutor trifásico em série entre a alimentação elétrica (fonte) e o estator do motor de indução trifásico.

Dependendo da sensibilidade do aparelho e seu uso de corrente elétrica, o limitador será um filme. Neste caso, o SUPERA também pesquisa com filmes de (Hg,Re)-1223 utilizando a técnica de ablação a laser.

3.6.2 Misturador Heterodino de Frequências na Astrofísica

O desenvolvimento de aparatos tecnológicos para o tratamento de altas frequências é de grande interesse principalmente para a área da astrofísica. Também conhecido como ondas submilimétricas, cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 1,0 milímetros, sua frequência está concentrada entre o infravermelho ótico e as ondas de rádio. Trata-se de uma tecnologia relativamente nova com cerca de 20 anos, enquanto a tecnologia ótica já possui mais de 300 anos. O estudo destas ondas é crucial para o desenvolvimento da astrofísica por captar informações do meio interestelar (Figura 3.8) e o intervalo de 0,1 a 0,3 milímetros de comprimento de onda é um últimos regimes a serem explorados na astronomia.

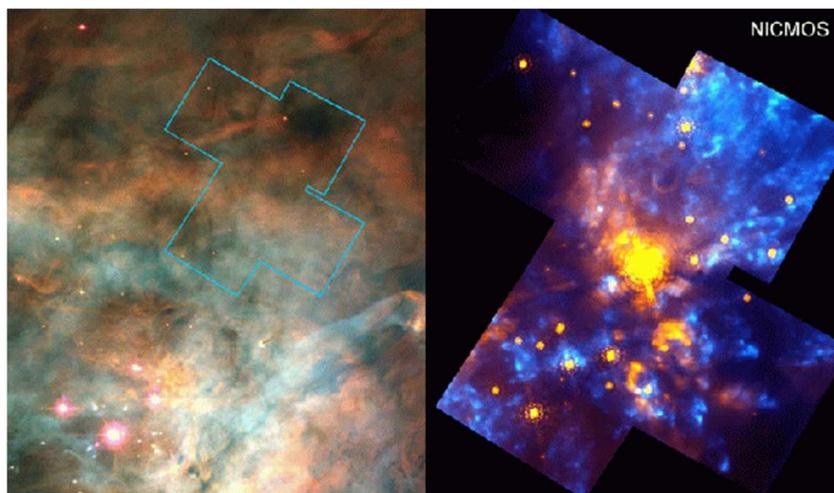


Figura 3.8 - Diferença das estruturas: à esquerda uma região da galáxia de oriun observada por ondas óticas e a direita a região destacada observada por ondas de infravermelho [49].

A faixa de frequência das ondas submilimétricas é de 100 GHz a 3 THz, em contraponto a infravermelho ótico de 10 a 600 THz. A temperatura relacionada com a os feixes submilimétricos é de 10 a 100 K, um meio de frio de nuvens moleculares e estruturas extensas. Já o infravermelho ótico está relacionado com meios quentes com temperatura entre 100 K a 1000 K, como estrelas e fontes pontuais. Como exemplo é possível citar a utilização de ondas submilimétricas para a detecção de moléculas de ácido acético, éter dimetílico, etanol, açúcar (aldose), benzeno, etano nitrila, entre outras [50].

Há duas maneiras de se detectar estas radiações:

- Detecção incoerente – Utiliza-se detectores diretos (Bolômetros), com baixa resolução espectral, sem informação de fase e usa-se uma única antena.
- Detecção coerente – Utiliza-se o receptor heterodino, possui uma alta resolução espectral e por possuir informações de fase, necessita-se da antena e de um interferômetro.

O funcionamento do misturador de frequências heterodino (Figura 3.9) baseia-se na junção do sinal coerente (captado pela antena) com de um oscilador local em um misturador de frequências, produzindo um sinal subtraído (ou somado) dos originais (Figura 3.10). Este tipo de aplicação minimiza o gasto no espectrômetro por permitir a análise em aparelhos de baixa frequência.

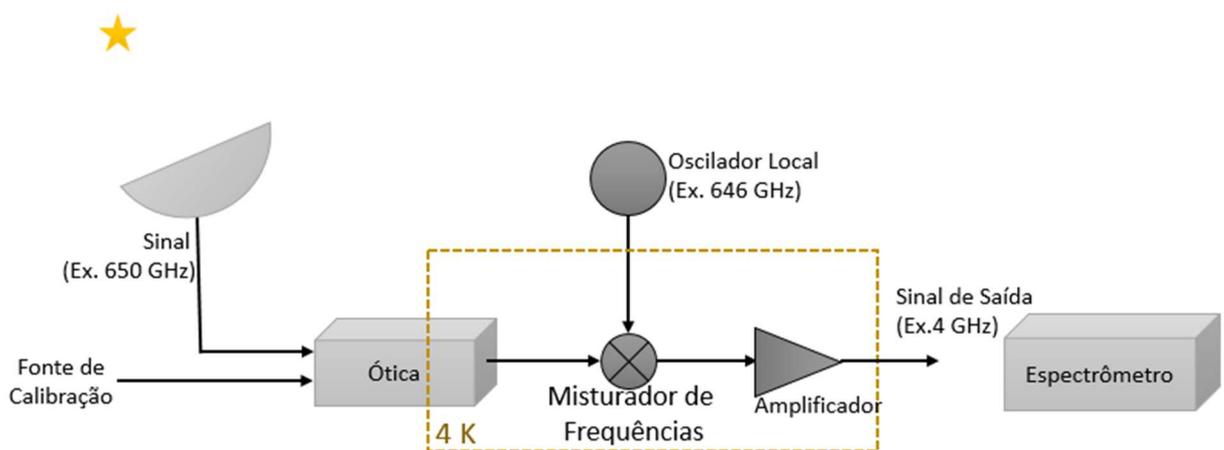


Figura 3.9 - Esquema de funcionamento de um sistema de detecção de ondas submilimétricas utilizando um misturador.

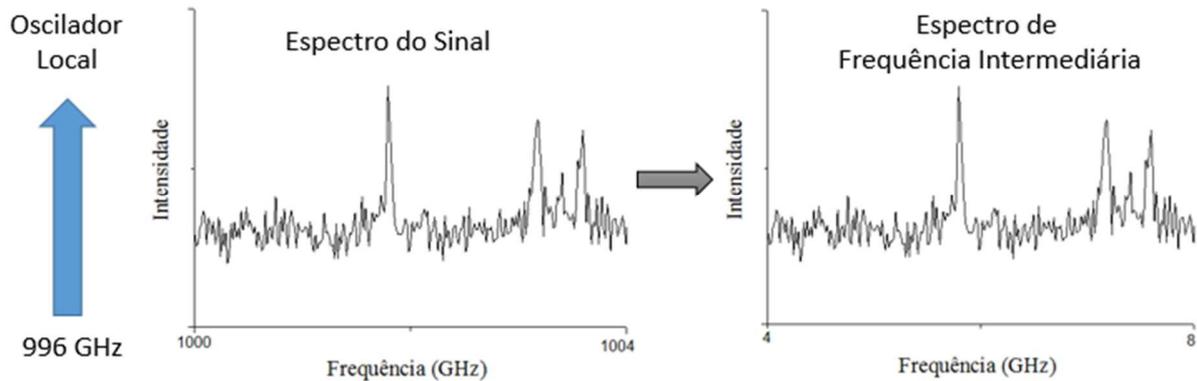


Figura 3.10 - Mistura de sinais no misturador heterodino gerando um sinal de baixa frequência. A esquerda o sinal da maneira que foi captado, a direita o sinal com menor frequência.

Dentro desta classe de misturadores submilimétricos, o que possui melhor funcionamento na frequência de 70 GHz a 1200 GHz baseia-se nas junções do tipo S-I-S dos supercondutores. Como a onda submilimétrica possui penetração baixa (no máximo de 150 μm), é necessário a utilização de um filme espesso para que a radiação consiga otimizar o número de tunelamentos. Os supercondutores de alta temperatura crítica também possuem uma ótima relação sinal ruído com $10^{-8} \sim 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ de potência de ruído equivalente e uma curta resposta temporal de cerca de 45 ps na frequência de terahertz [51].

O princípio físico do fenômeno que ocorre no misturador de frequências é o tunelamento fotoassistido que consiste na aplicação de uma tensão um pouco menor que a energia do gap. O fóton é o elemento responsável por fornecer a energia restante para vencer o gap e tunelar para o outro lado da junção. A expressão para este caso é dada por [52]:

$$V + \frac{nhf}{e} \geq U_{Gap} \quad (\text{Equação 17})$$

Com n o número de fótons, h a constante de Planck, f a frequência do fóton e e a carga elétrica elementar. Para mais detalhes do funcionamento do misturador heterodino consulte a apresentação dos pesquisadores Baryshev e Wild [53].

4 TÉCNICAS E CONFIGURAÇÕES EXPERIMENTAIS

4.1 Difração de Raios x

Os raios X são radiações eletromagnéticas de mesma natureza da luz visível, micro-ondas, radiação ultravioleta, etc. Entretanto seu comprimento de onda λ é muito menor que as radiações citadas, variando de 10^{-1} Å a 10^2 Å.

Quando a radiação eletromagnética incide sobre um átomo isolado e sofre espalhamento elástico. Quando este fenômeno ocorre em átomos regularmente espaçados em um cristal, a incidência desta radiação faz com que haja interferências construtivas em algumas regiões e destrutivas em outras (O que define o fenômeno de difração). A condição necessária para a difração é que o comprimento de onda da radiação seja da mesma ordem do espaçamento dos átomos.

A condição necessária para que haja interferências construtivas nas ondas refletidas pela rede cristalina (Figura 4.1) é que a diferença de caminhos entre os raios seja um múltiplo inteiro da radiação incidente (em geral monocromática), satisfazendo a condição de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Equação 18})$$

Com n um número inteiro que corresponde a ordem de difração, d a distância interplanar para um conjunto de planos hkl (Índice de Miller) da estrutura cristalina e θ o ângulo de incidência dos raios X, também chamado de ângulo de Bragg.

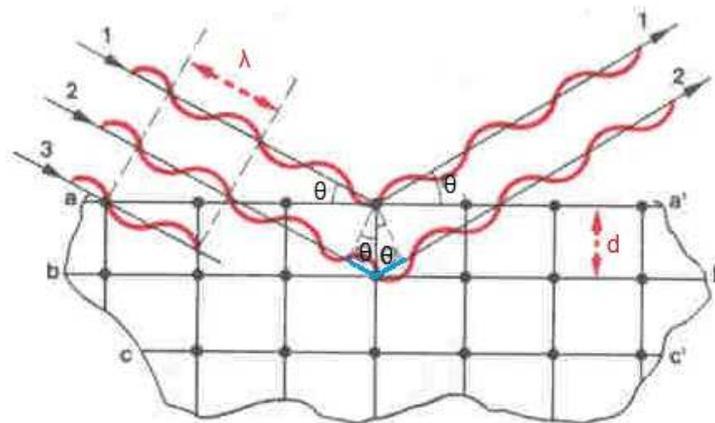


Figura 4.1 – Esboço da situação que gera interferência construtiva na difração de raios X: feixes de radiação coerentes atingem uma estrutura cristalina, com o feixe 2 percorrendo uma distância

2dsen θ maior que o feixe 1. A interferência só será construtiva se esta distância percorrida for suficiente para recolocar os feixes em fase (isto é, percorrer um múltiplo inteiro de λ).

A distância entre os planos paralelos d_{hkl} no espaço real é definida para os sistemas cristalinos cúbico, tetragonal e ortorrômbico como:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Equação 19})$$

onde a , b , c são as constantes cristalográficas da rede no espaço real. Ao conhecer os ângulos de interferência construtiva, é possível calcular as distâncias interplanares d_{hkl} e relacioná-las com as famílias de planos de índice h , k e l , obtendo informações de cada plano e, assim, caracterizando o cristal.

4.1.1 Difratometros de Raios X e Método do Pó

O difratômetro de raios X é o instrumento científico capaz de realizar a difração de raios X em um amostra e coletar seus resultados. No difratômetro tradicional, a captação do feixe difratado é feita por um detector capaz contar o número de feixes espalhados pela amostra e que incidem no detector em um intervalo desejado de tempo. Este detector é posicionado de acordo com um arranjo geométrico conhecido como Bragg-Brentano que obtém o ângulo 2θ .

Esta geometria pode ser descrita com a ajuda de um esquema (Figura 4.2): um feixe divergente proveniente da fonte de raios X atravessa uma fenda divergente e um conjunto de placas paralelas colimadores, incidindo na amostra com ângulo θ . As fendas soller são usadas para limitar a divergência do feixe. Os raios difratados partem da amostra com ângulo 2θ em relação ao feixe incidente, passando através de um segundo conjunto de placas colimadoras e uma fenda receptora para o detector. Para se obter um feixe monocromático, as máquinas utilizam um monocromador antes do receptor. Para maiores detalhes do esquema técnico de um difratômetro o leitor poderá consultar as referências [54] e [55].

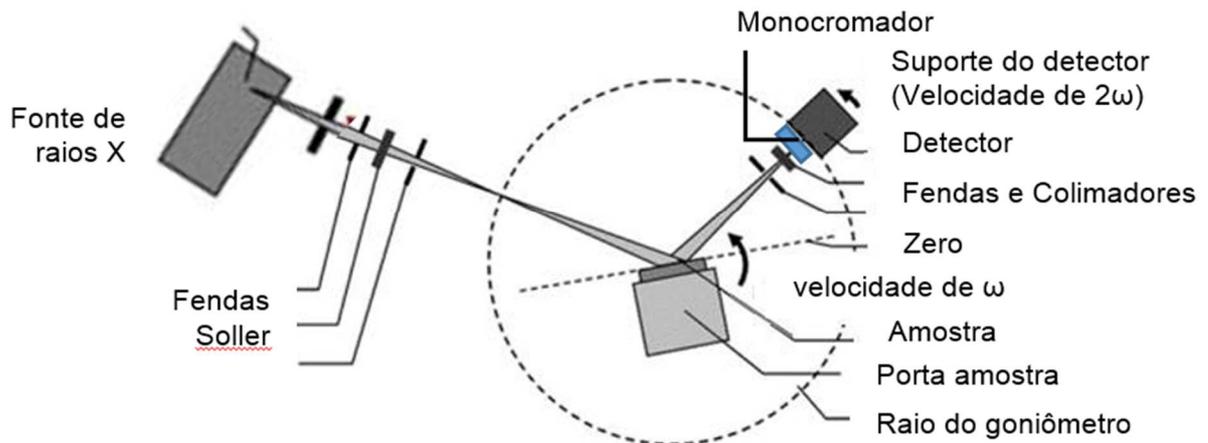


Figura 4.2 - Geometria Bragg-Bretano dos difratômetros. As fendas e colimadores modulam o feixe para incidir na amostra e diminuem a imprecisão angular no detector. Repare que nesta geometria a amostra gira θ e o detector o ângulo de 2θ , sempre mantendo a condição de Bragg.

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam da linha de base (*background*), registrados num gráfico de intensidade em função do ângulo 2θ ou a distância interplanar (d), constituindo um padrão de difração do material estudado.

Os picos obtidos nos ângulos 2θ nos difratogramas correspondem à difração de feixe incidente por um determinado conjunto de planos no cristal de mesma distância interplanar. O padrão de difração corresponde a um conjunto de perfis de reflexões, cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, larguras e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam das posições de altura máxima. Cada composto cristalino possui um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos obtidos.

No estudo de amostras policristalinas (caso dos supercondutores de alta temperatura crítica), a amostra deve ser pulverizada, fixada em um porta-amostra por prensagem e submetida a um feixe de raios X.

Cada partícula deste pó prensado se comporta como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios X incidente desde que no processo de prensagem não ocorra orientação preferencial. O inconveniente da técnica se deve a sobreposições de reflexões dos componentes, misturando as informações de cada intensidade e dificultando a análise de um agregado com um número excessivo de compostos.

Nesse trabalho, a difração de raios X foi utilizada para acompanhar o processo de síntese e a pureza de cada amostra. As medidas foram feitas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV, goniômetro de 185 mm de raio na configuração Bragg-Bretano com comprimento de onda do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A granulometria do pó foi de 38 a 53 μm obtida com um conjunto de peneiras, o ângulo de varredura 2θ de 10° a 90° com passo de $0,01^\circ$ e o tempo de contagem de cada ponto foi 1 segundo.

Para a garantia do funcionamento correto, o difratômetro é aferido utilizando o método de Rietveld com o padrão de difração Al_2O_3 produzido pelo NIST. [56]

4.1.2 Identificação das Fases

A identificação de compostos (fases) presentes em cada difratogramas inicia-se com o ajuste de funções matemáticas em cada pico do padrão de raios X. Este ajuste foi feito utilizando o programa Fityk 0.9.8 [57] e funções do tipo PseudoVoigt (Figura 4.3). Para exemplificar os passos, faremos como exemplo uma das análises do filme espesso fabricado.

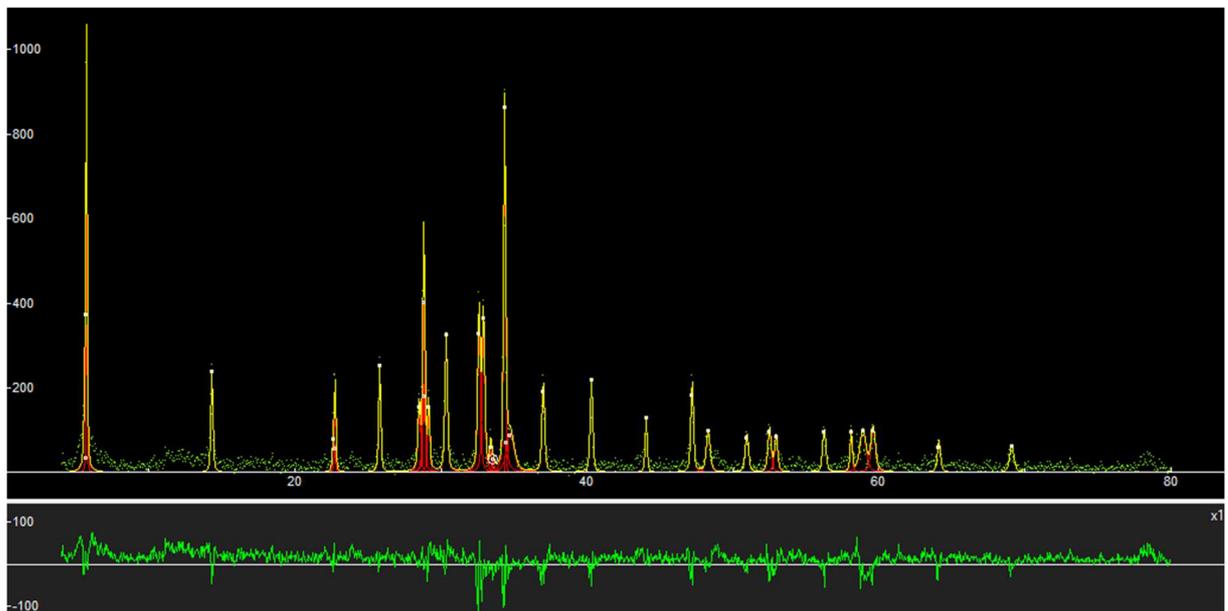


Figura 4.3 - Visão do programa Fityk durante o ajuste de funções PseudoVoigt nos picos de um difratograma.

Com os picos ajustados, o programa Fityk fornece os parâmetros de ajuste informando a posição central da função ajustada, área abaixo da curva, altura e largura a meia altura. Dado posse destes parâmetros é possível calcular a distância interplanar utilizando a Lei de Bragg (Tabela 4.1)

Tabela 4.1 - Parâmetros dos picos fornecidos pelo programa Fityk e, em destaque, as distâncias interplanares calculadas utilizando a Lei de Bragg.

Centro (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa	Centro (°)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa
5,63	15,68	0,462	34,42	2,60	0,166
5,68	15,55	0,845	34,72	2,58	0,106
14,27	6,20	0,293	36,97	2,43	0,262
22,62	3,93	0,130	40,27	2,23	0,251
22,72	3,91	0,224	44,02	2,05	0,147
25,77	3,45	0,310	47,17	1,92	0,261
28,47	3,13	0,190	48,27	1,88	0,112
28,77	3,10	0,463	50,92	1,79	0,108
28,82	3,09	0,301	52,47	1,74	0,124
29,12	3,06	0,198	52,92	1,73	0,098
30,32	2,94	0,372	56,22	1,63	0,122
32,57	2,74	0,464	58,07	1,58	0,118
32,87	2,72	0,442	58,87	1,56	0,113
33,37	2,68	0,099	59,57	1,55	0,123
33,52	2,67	0,036	64,07	1,45	0,087
34,32	2,61	1,000	69,07	1,35	0,071

A identificação dos compostos (fases) presentes em cada pico de difração foi feita pela comparação direta dos ângulos e intensidades experimentais com os ângulos e intensidades dos difratogramas da base de dados. Neste trabalho foi usado o PCPDF 2.1 [58] e em alguns caso a ficha cristalográfica do ICSD [25]. Na Tabela 4.2 está o resultado deste procedimento. Repare que no exemplo foi encontrado a substância de interesse, (Hg,Re)-1223, e outras duas fases, além de possuir alguns poucos picos não identificados.

Tabela 4.2 - Identificação dos picos correspondentes a cada fase.

Distância Interplanar (Å)	Pr_{1.04}Ba_{1.96}Cu₃O₇ (PDF 47-165)	Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8.41} (ICSD 165060)	CaHgO₂ (PDF 45-304)
15,68		X	
15,55			
6,20			X
3,93		X	
3,91	X		
3,45		X	
3,13		X	
3,10		X	X
3,09			
3,06			X
2,94			X
2,74	X	X	
2,72		X	
2,68		X	
2,67			
2,61		X	
2,60			
2,58			X
2,43		X	
2,23	X	X	
2,05		X	
1,92	X	X	
1,88		X	X
1,79			X
1,74		X	
1,73	X	X	
1,63			
1,58	X		
1,56		X	
1,55			X
1,45		X	
1,35	X	X	

Para facilitar a interpretação deste resultado, segue abaixo a Figura 4.4 com os picos de cada amostra.

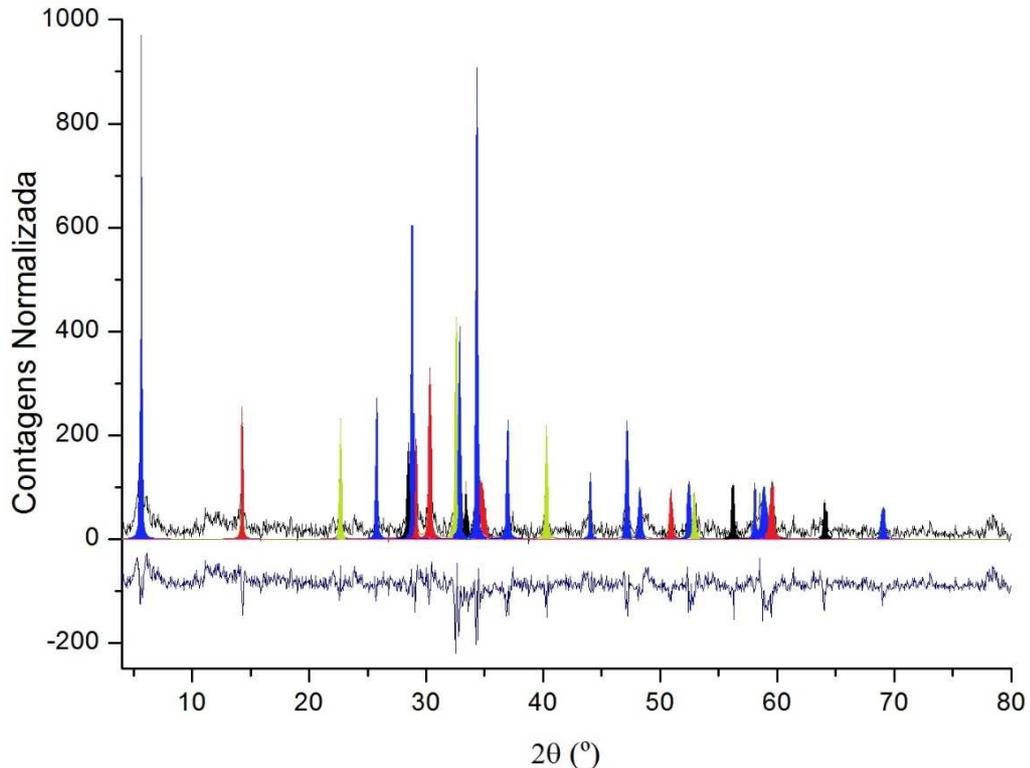


Figura 4.4 - Identificação de fases no difratograma. A cor azul corresponde à fase (Hg,Re)-1223, a cor vermelha a fase espúria CaHgO_2 e a cor verde a fase Pr-123. Os picos não identificados foram coloridos da cor preta.

4.2 Ablação a LASER

O LASER (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) foi descoberto em 1960 [59] e desde então foi utilizado como uma poderosa ferramenta para aplicações tecnológicas, especialmente em processamento de materiais. O laser possui propriedades únicas como a largura de frequência estreita, feixes coerentes e pode obter alta intensidade.

Muitas vezes o feixe de laser possui intensidade suficiente para vaporizar materiais duros e resistentes ao calor. Além disto, por possuir alta precisão, e resolução espacial, o laser é amplamente utilizado na indústria para a fabricação de filmes, modificação de materiais, tratamento térmico de superfície e soldagens. Outra característica importante é que o laser pode causar a ablação e depositar materiais de múltiplos componentes em um substrato para formar filmes [60].

O processo de deposição por laser pulsado (PLD - do inglês *Pulsed Laser Deposition* Figura 4.5) pode ser simplificado como sendo a focalização de um feixe laser de alta energia em uma superfície de um alvo sólido. A alta absorção da radiação eletromagnética pela superfície do sólido permite a rápida evaporação do

material do alvo que será evaporado é formado por particulados altamente ionizados e excitados. O “vapor” aparece na forma de uma pluma de plasma incandescente imediatamente na frente da superfície do alvo (se a ablação ocorrer no vácuo).

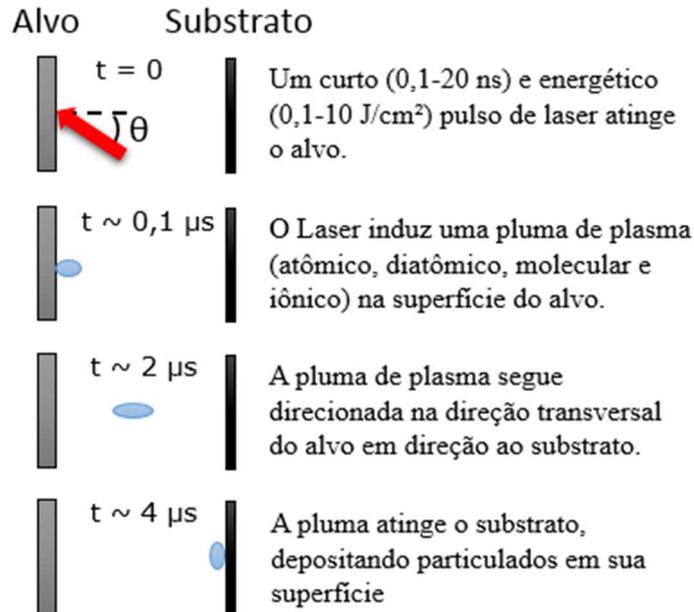


Figura 4.5 - Esquema simplificado do processo de PLD.

Além de manter a estequiometria do alvo, o outro motivo para a popularização do PLD é a simplicidade da técnica que necessita do controle de poucos parâmetros como a densidade de energia do feixe laser e a taxa de repetição dos pulsos. Os alvos utilizados no PLD são pequenos em comparação com o grande tamanho utilizado em outras técnicas de pulverização catódica (Também conhecido como Técnicas de *Sputtering*). A deposição de filmes multicamadas também é simplificada, bastando alternar o material do alvo e reajustar a densidade de energia e a taxa de pulsação. Além disto, controlando a pulsação é possível obter até uma monocamada atômica.

Em conjunto com as vantagens citadas no parágrafo anterior, a principal característica positiva do PLD é que a estequiometria do alvo pode ser repetida no filme depositado. Resultado da alta taxa de aquecimento da superfície do alvo devido a irradiação do feixe que provoca a evaporação conjunta de todos elementos, independente dos diferentes pontos de evaporação. Também por causa da alta taxa de aquecimento, a deposição de filme finos cristalino exige uma temperatura do substrato mais baixa do que outras técnicas de crescimento de filme.

Apesar das vantagens citadas do PLD, um dos maiores problemas é o “espirro” de partículas sobre as películas. Os mecanismos físicos que levam a vaporização pode gerar partículas para deposição da ordem de alguns micrômetros (Grandes para a deposição). Essas partículas irão afetar o crescimento das camadas subsequentes, bem como as propriedades elétricas dos filmes. Outro problema do PLD é a estreita distribuição angular da deposição, que é gerado pela expansão adiabática do laser, produzindo a pluma de plasma e depositando na superfície. Esta característica limitam o uso do PLD na produção de filmes finos em larga escala, dificultando o uso em indústrias. Algumas medidas corretivas já foram implementadas como o uso de alvo e substrato giratórios para produzir filmes de maior área e filtros [61] para reter as grandes partículas.

4.2.1 Mecanismos de Deposição por Laser Pulsado

Em contraste com a simplicidade do sistema de deposição, o princípio de deposição a laser é um fenômeno complexo que envolve todo um processo físico de interação laser-material durante o impacto do pulso de alta energia no alvo sólido. Isto inclui a formação da pluma de plasma, a transferência de material através da pluma de plasma para a superfície do substrato e o crescimento do filme. Desta forma, o PLD pode ser dividido em quatro estágios:

1. Interação do laser com o alvo;
2. Dinâmica de ablação dos materiais;
3. Decomposição da ablação dos materiais no substrato;
4. Nucleação e crescimento do filme fino na superfície do substrato.

No primeiro estágio (Figura 4.6), o feixe de laser é focado na superfície do alvo, a uma densidade de energia suficientemente alta e com um pulso de curta duração, todos os elementos do alvo são rapidamente aquecidos até a sua temperatura de evaporação. Os materiais são desassociados do alvo e sofrem ablação mantendo estequiometria do alvo.

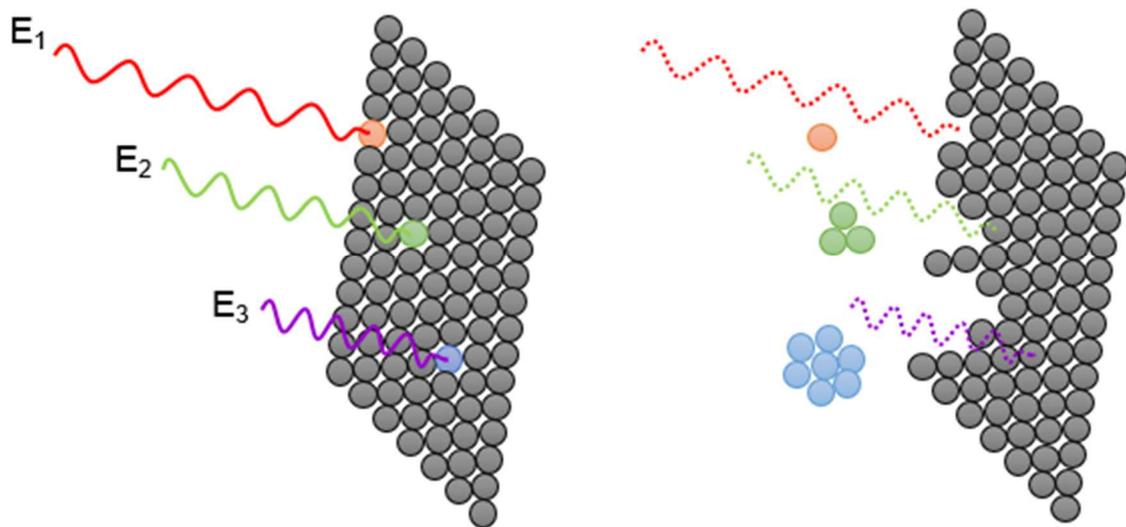


Figura 4.6 - Diferentes comprimentos de ondas interagindo com a matéria e gerando particulados. Quando maior energia do feixe ($E_1 < E_2 < E_3$), maior a penetração e maior o tamanho dos particulados.

A taxa de ablação instantânea depende fortemente da densidade de energia do feixe e da absorção de energia do alvo, já o mecanismo de ablação envolve um complexo conjunto de fenômenos físicos como:

- Térmicos – envolve a temperatura de fusão do material tal que, abaixo dela o processo é apenas de evaporação (ou sublimação) e acima ocorre a evaporação de particulados.
- Eletrônico – com a absorção de energia, os elétrons podem ser excitados a outros níveis de energia ou mesmo serem ejetados dos átomos. Gera a transformação de um sólido altamente ligado para um gás denso e ionizado (Pluma de plasma).
- Esfoliação (Figura 4.7) – caso o alvo possua imperfeições e, devido às expansões térmicas bruscas, se quebra e é ejetado.

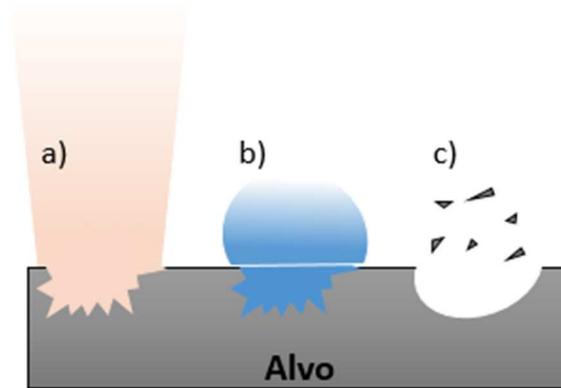


Figura 4.7 - Processo de esfoliação. O rápido aquecimento cria pontos de fratura que liberam as irregularidades da superfície. a) incidência do pulso de laser b) região de baixa pressão e c) liberação de particulados (neste caso, irregularidades da superfície)

- Hidrodinâmico – envolve a formação e emissão dos particulados. É observado principalmente em metais e polímeros, diferindo-se dos processos térmicos por não atingir a temperatura de fusão. Outra característica é que as partículas são produzidas durante os inúmeros pulsos de laser, sendo formados lentamente antes de serem emitidos.

Durante o segundo estágio o material emitido tende a se mover em direção ao substrato de acordo com as leis da dinâmica de gás. Singh e colaboradores [62] relataram que a distribuição espacial da espessura do filme depositado varia como uma função de $\cos^n \theta$ devido à simetria da pluma de plasma, com θ o ângulo de ataque do laser no alvo e n variando de 4 a 30. A área do feixe de laser e a temperatura do plasma também tem efeitos significantes na deposição uniforme dos filmes finos. A distância alvo-substrato é parâmetro que deve ser minuciosamente controlado para suavizar a distribuição angular dos materiais que sofrem ablação.

O terceiro estágio é importante para determinar a qualidade do filme. A ejeção dos elementos com alta energia pode danificar o substrato. O filme cresce imediatamente após a região termalizada (região de colisão) ser formada e serve como uma fonte para a condensação de partículas. Quando a taxa de condensação é maior que a taxa de partículas fornecidas pela pulverização, a condição de equilíbrio térmico pode ser alcançada rapidamente e os filmes crescem na superfície do substrato com o fluxo de partículas da ablação

O último estágio que refere-se ao crescimento e nucleação de filmes cristalinos depende de muitos fatores como: densidade, energia, grau de ionização e do tipo de condensação do material, como a temperatura e as propriedades físico-químicas do

material do substrato. Os dois parâmetros termodinâmicos para o mecanismo de crescimento são a temperatura do substrato T e a supersaturação Δm , que se relacionam de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta m = k_B T \ln \left(\frac{R}{R_e} \right)$$

Com k_B é a Constante de Boltzmann, R a taxa de deposição instantânea e R_e a taxa de deposição em equilíbrio a temperatura T .

A supersaturação se torna importante para controlar o tamanho dos núcleos. Para núcleos grandes, característica de pequena supersaturação, são criados ilhas isoladas no filme de substrato que crescem e coalescem conjuntamente. Com o crescimento da supersaturação, ocorre a formação de mais ilhas com o raio menor. O controle da taxa de nucleação mais uma vez está relacionada a pulsação do laser e também das energias interfaciais de cada uma das fases presentes (substrato, material condensado e vapor).

4.2.2 Ablação a LASER em Supercondutores

A grande popularização do PLD ocorreu em 1987 quando foram produzidos filmes supercondutores de alta temperatura crítica. Como já foi dito no capítulo 2, o cupratos supercondutores são complexos compostos policristalinos produzidos com uma sutil estequiometria (principalmente de oxigênio) e o sucesso desta deposição incentivou a aplicação da técnica em vários outros compostos também complexos.

Filmes finos com alta J_c e alta T_c já haviam sido fabricados por *sputtering* com alvos não estequiométricos, evaporação por feixe de elétrons com múltiplas fontes e evaporação a laser com alvos não estequiométricos contendo BaF_2 , porém todas estas técnicas necessitam da temperatura pós-deposição de 800 °C a 900 °C para melhorar as propriedades eletrônicas. Estes saltos com alta temperatura resultam superfícies pobres morfologicamente, fraturas e difusões internas indesejadas. Inham *et al* [63] obteve sucesso na fabricação de filmes finos de 10 nm de Y-123 com a temperatura de 650 °C no substrato.

Para a fabricação de misturadores de frequência, o substrato necessita ter as seguintes propriedades:

- A estrutura do cristal do substrato deve ser muito próxima da estrutura do cuprato supercondutor. Isto minimiza trincas térmicas;
- Alta condutividade térmica para evitar o aquecimento do dispositivo;
- O substrato não deve absorver a frequência da ordem terahertz para o perfeito funcionamento do mixer;

4.2.3 Configuração do sistema de Ablação a Laser

O sistema de ablação a laser é composto por um laser pulsado de Nd:YAG (Neodímio – dopado com Granada de Ítrio Alumínio; $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) da Quantel, modelo Brilliant B, com comprimento de onda 1064 nm, frequência de repetição de 10 Hz, duração de 6 ns de pulso e densidade de energia de 850 mJ. Em conjunto com o Laser, o fabricante fornece a fonte de energia utilizado no aparato.

Para a correta deposição e manutenção da estequiometria do alvo, a deposição deve ser feita em um ambiente de atmosfera inerte e rarefeita, sendo necessário um ambiente lacrado com a utilização de uma bomba de vácuo.

O alvo pode ser rotacionado dentro da câmara de vácuo utilizando uma barra H (Fabricação própria - Figura 4.8) para a escolha do melhor ângulo θ de ataque (Figura 4.9). O substrato também pode ter sua distância d do alvo ajustada de forma a otimizar a deposição.



Figura 4.8 - A esquerda a barra H utilizada para a rotação do alvo, destacando os parafusos de controle da distância alvo-substrato. A letra A indica onde o substrato é preso e a letra B onde o alvo recebe a incidência do LASER. A direita a câmara de vácuo utilizada para deposição.

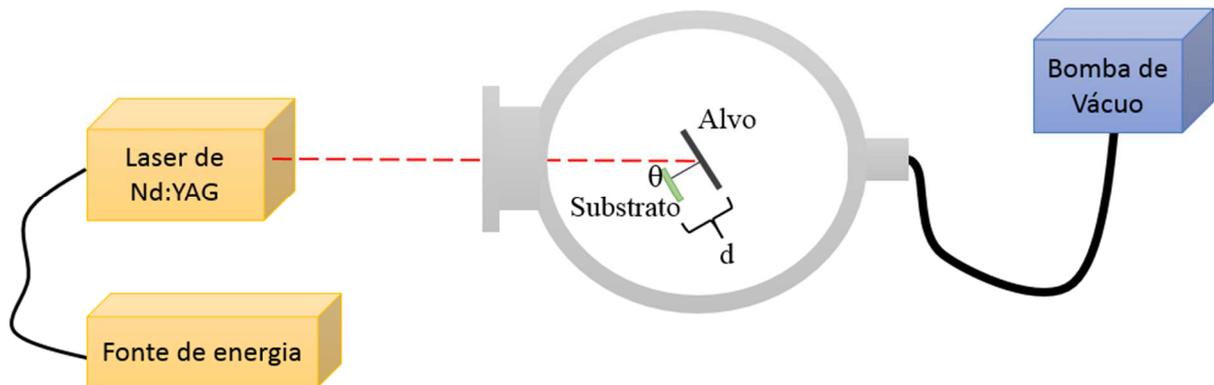


Figura 4.9 – Sistema de ablação a Laser de Nd:YAG. A distância d representa o comprimento entre alvo e substrato e θ o ângulo de ataque do LASER com o alvo

4.3 Corrente crítica

Esta medida consiste na avaliação das correntes intergranulares e intragranulares das cerâmicas supercondutores. Nas junções intergranulares podem ocorrer efeitos de dissipação na forma de calor que dependem da corrente elétrica que atravessa a amostra, da temperatura e do campo magnético. Nos experimentos de medida de transporte, como a corrente crítica, a corrente obtida é a intergranular que permite a avaliação da corrente máxima do material a uma dada temperatura e o comportamento da região de fronteira do grão.

O aparato experimental da medida de corrente crítica encontra-se esquematizado na Figura 4.10. As amostras estudadas foram depositadas em um filme espesso com dimensões $0,01 \times 0,5 \times 1,0$ cm. O método utilizado para medir a corrente crítica foi o método de quatro pontas. Os quatro contatos, feitos de fio de ouro, são fixados sobre a amostra com tinta prata da marca DuPont. Estes contatos apresentam resistência média de $2 \pm 1 \Omega$.

A corrente DC foi aplicada por uma fonte de corrente da marca KEITHLEY modelo 228A em uma certa faixa de corrente. O sentido da corrente aplicada pela fonte foi invertido para o calcular a média. Os valores de tensão foram obtidos por um nanovoltímetro digital da marca KEITHLEY modelo 182. O registro da temperatura foi feito por um termopar de cobre-constantan que estava fixado ao porta-amostra e conectado a um multímetro da marca HP modelo 34401A. Todos os dados foram armazenados em um computador utilizando a interface IEEE-488.

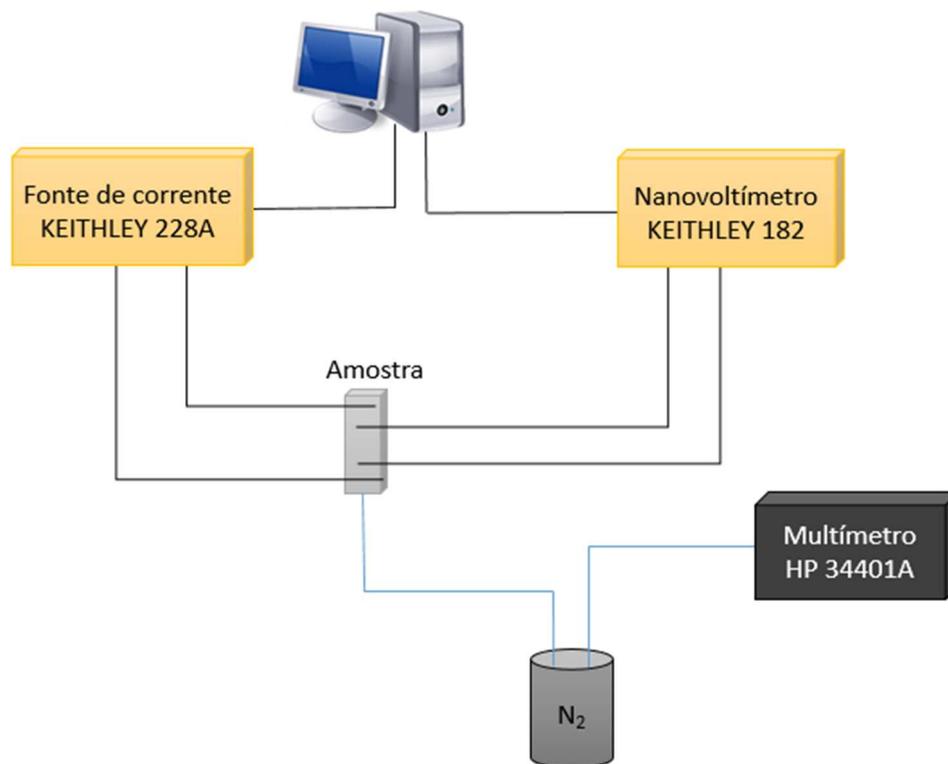


Figura 4.10 - Aparato experimental da medição de corrente crítica.

Para valores de corrente relativamente pequenos, a diferença de potencial lida pelo nanovoltímetro é nula, mantendo a temperatura fixa. Porém, a partir de certo valor de corrente (maiores que a corrente crítica) aparece uma tensão que cresce à medida que a corrente aumenta. Para estas condições, pode-se considerar que na amostra há um campo elétrico uniforme tal que:

$$E = \frac{V}{l}$$

Com E o módulo do campo elétrico e l a distância que separa os eletrodos.

Com a finalidade de comparar os resultados, foram construídas seis curvas de E versus J conforme mostrado na Figura 4.11, que representa uma amostra de (Hg,Re)-1223. A densidade de corrente crítica foi definida utilizando o critério $1 \mu V/mm$, ou seja, quando se observa no gráfico valores da ordenada igual a $0,001 V/m$, a abcissa correspondente será definida como J_c para a dada temperatura da curva. Nota-se também que a transição se desloca a medida que a temperatura aumenta.

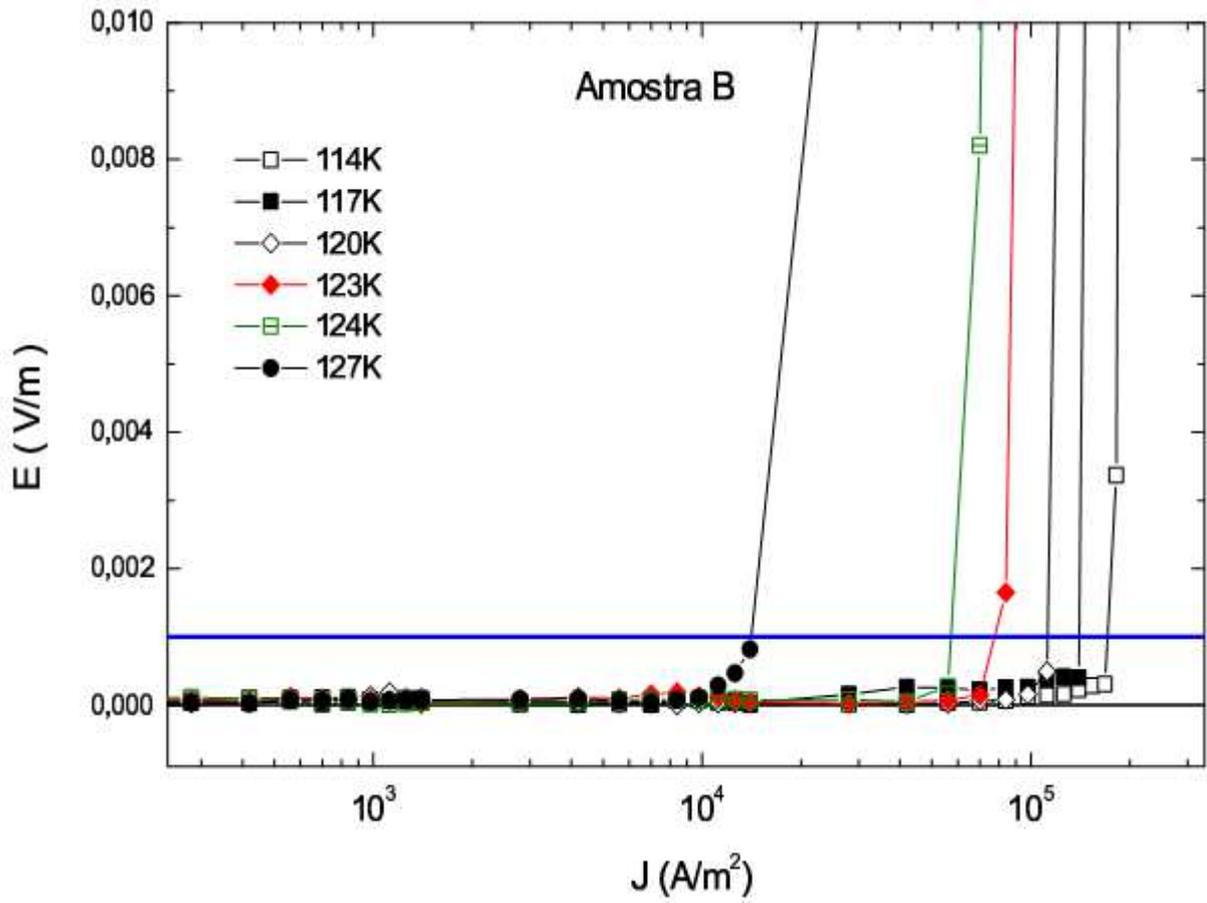


Figura 4.11 - Curva do campo elétrico em função da densidade de corrente aplicada a amostra. A linha azul marca os valores de campo e densidade que começam a ocorrer dissipações.

5 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

5.1 Síntese do Precursor

As amostras do supercondutor $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ foram obtidas por reações de sólido-vapor a partir de precursores tratados termicamente e depositados em um filme espesso utilizando o método de Laser Ablation.

O início do processo de síntese de um supercondutor é a preparação do precursor pois ele permite, através de sua oxigenação, o controle do número de portadores de cargas e a valência do cobre, além de minimizar fases espúrias do produto final.

Inicia-se a preparação do precursor homogeneizando 2 mol de carbonato de bário (BaCO_3 – 99,8% Alfa Aesar), 2 mol de carbonato de cálcio (CaCO_3 - 99,5% Alfa Aesar) e 3 mol de óxido de cobre (CuO - 99,7% Alfa Aesar), previamente aquecidos a 105 °C, com a finalidade de vaporizar a umidade presente nos reagentes, e pesados na balança de precisão 0,1 mg da marca Sartorius, modelo TE214S. A mistura foi realizada utilizando um almofariz de ágata e o pó resultante compactado em um pastilhador com pressão uniaxial de 0,5 GPa. Todas as etapas de manipulação das amostras e reagentes foram realizados em uma caixa de luvas com gás N_2 (99%) para que não absorvessem umidade e não causar erros nos valores nominais de massa.

A pastilha precursora compactada foi tratada termicamente sob fluxo constante de oxigênio (99,5%) em um patamar de 24 horas na temperatura de 850 °C [64]. Ao fim do tratamento, o precursor foi totalmente triturado, novamente compactado e tratado termicamente nas mesmas condições. Este procedimento é realizado três vezes no total para garantir a liberação de CO_2 e homogeneizar as fases de Ba, Ca e Cu.

Ao precursor homogeneizado e pulverizado foi adicionado 0,18 mol de óxido de rênio (ReO_2 - 99% Aldrich) e homogeneizado no almofariz de ágata. O leitor pode se perguntar o motivo de não adicionar o óxido de rênio no início da preparação do precursor e o motivo é evitar que o rênio evapore durante a retirada de CO_2 , perdendo assim a fórmula nominal. O pó produzido foi analisado com a difração de raios X (Figura 5.1) com o pó e o porta amostra sob atmosfera de N_2 (99%), mostrando a ausência das fases indesejadas BaCO_3 e CaCO_3 .

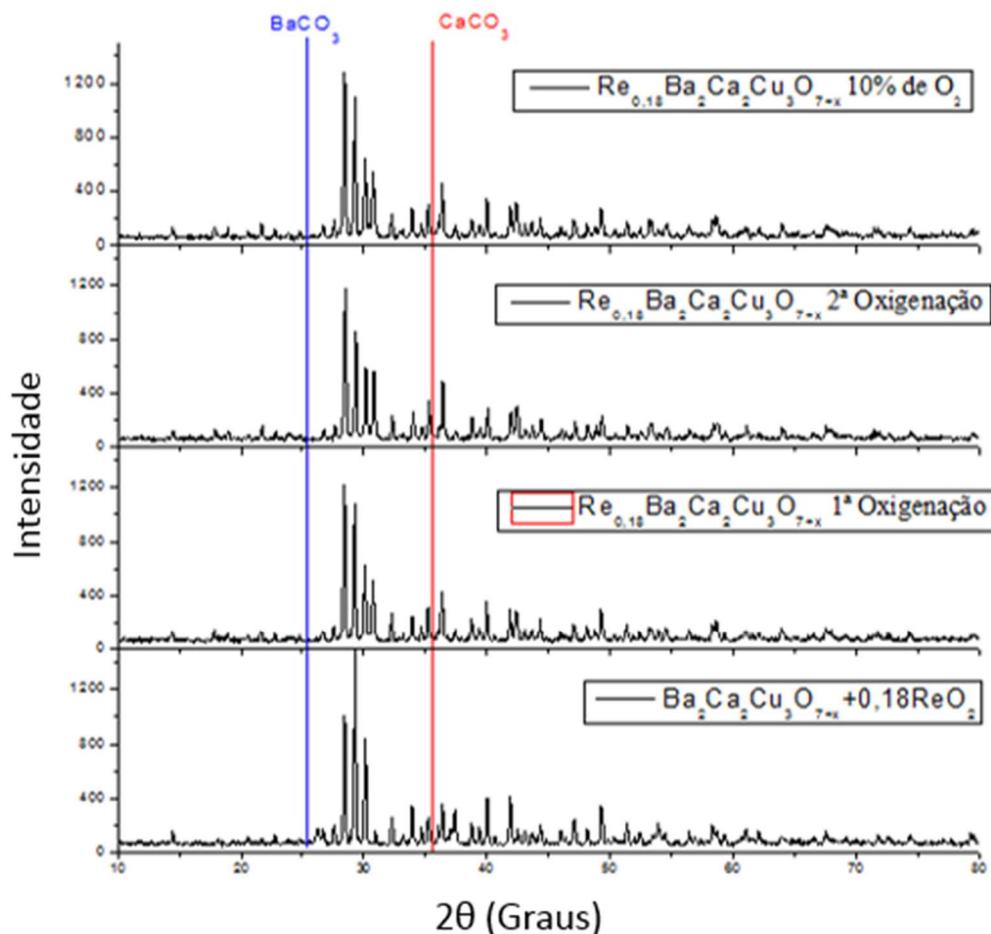


Figura 5.1 - Difratomogramas de raios X do precursor $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$. As linhas verticais em destaque marcam a posição dos picos mais intensos das fases indesejadas no precursor, BaCO_3 e CaCO_3 .

Como já foi comentado no Capítulo 1, o CO_2 é prejudicial a fase supercondutora por distorcer o plano de CuO_2 , indicando que o carbonato de bário deve ser totalmente transformado em BaO ainda na fase precursora. Recomenda-se, também, ligar os átomos de cálcio a estruturas mais complexas [64], pois esta é uma forma de minimizar a reação do CaO com o Hg , que formando o composto HgCaO_2 , uma das maiores dificuldades em se estabilizar a fase supercondutora.

Ciente desta dificuldade, Loureiro *et al* [65] determinaram as principais fases contidas no precursor:

- BaCuO_{2+x} – Ficha PDF 41-0067
- $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ – Ficha PDF 44-0138
- $\text{Ba}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{8,25}$ – Ficha PDF 42-0522
- Ca_2CuO_3 – Ficha PDF 34-0282

- CaCuO_2 – Ficha PDF 46-0054
- $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ – Ficha PDF 43-0033

Repare que o Rênio se torna importante para a reação pois é capaz de capturar 2,5 átomos de cálcio, dificultando a reação direta de $\text{Ca} + \text{Hg}$.

Uma maneira simplificada, porém muito eficiente indicada por Passos [38], de acompanhar a reação é acompanhar os 4 principais picos do precursor em: $28,5^\circ$ (Fase BaCuO_{2+x}), $29,30^\circ$ (Fase BaCuO_{2+x}), $30,15^\circ$ (Fases BaCuO_{2+x} e $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$) e $30,80^\circ$ (Fases $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+x}$ e $\text{Ba}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{8,25}$). Percebe-se que os dois últimos picos estão relacionados às fases com cálcio e, portanto, devem ser favorecidos.

Deve-se acompanhar a evolução dos difratogramas atento a intensidade do pico de $30,15^\circ$ e $30,80^\circ$. Quando estes dois picos estiverem com a mesma intensidade, o precursor estará pronto ser sintetizado com Hg e formar o supercondutor.

A Figura 5.1 mostra a evolução após dois tratamentos térmicos a 850°C (patamar de 24 horas) sob fluxo de oxigênio. Por fim, mais um tratamento térmico foi realizado na mesma temperatura e tempo, porém com fluxo de 10% de oxigênio (99,95%) e 90% de argônio (99,5%), onde a mistura foi feita pelo misturador de fluxo da marca Quanta Crome Inc. e foi mantida a pressão de 1 bar. A sugestão da atmosfera de 10% de oxigênio provém de estudos de Passos [38][67] para se obter uma amostra otimamente dopada. A atmosfera pobre em O_2 contribui para formar fases com três ou mais elementos químicos.

A evolução dos difratogramas nos tratamentos descritos acima pode ser acompanhada na Figura 5.2.

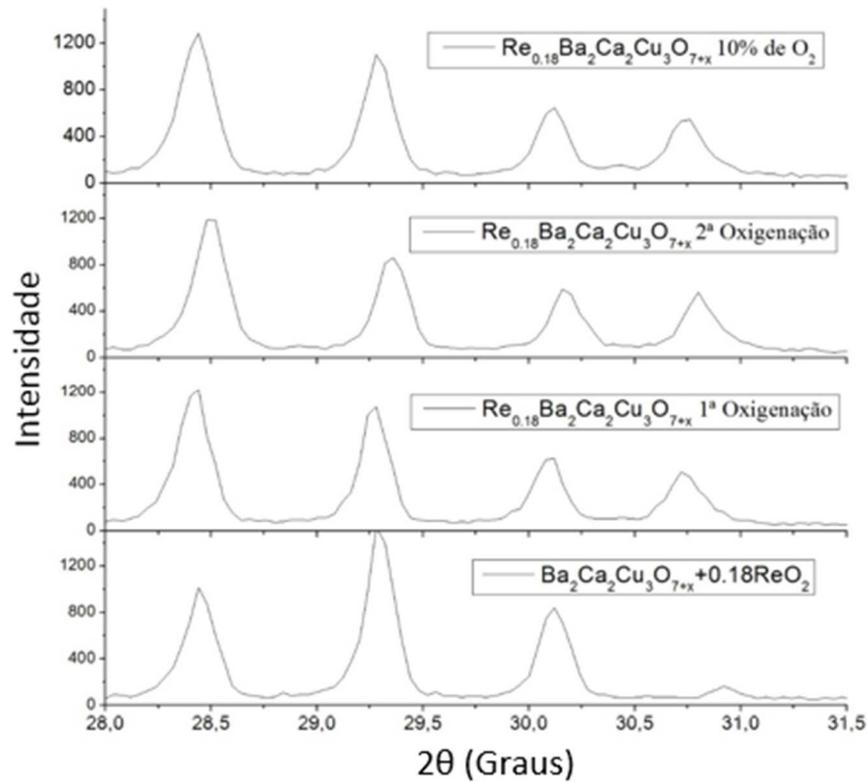


Figura 5.2 - Evolução dos tratamentos térmicos do precursor $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$ destacando os quatro principais picos que auxiliam na análise.

O último tratamento térmico do precursor foi feito com um controle da rampa de aquecimento e resfriamento ($300\text{ }^\circ\text{C/h}$), patamar de 24 horas a $855\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5.3). Ao obter a mesma intensidade dos dois últimos picos principais (Figura 5.4), a amostra foi enviada para ser depositada em um filme espesso.

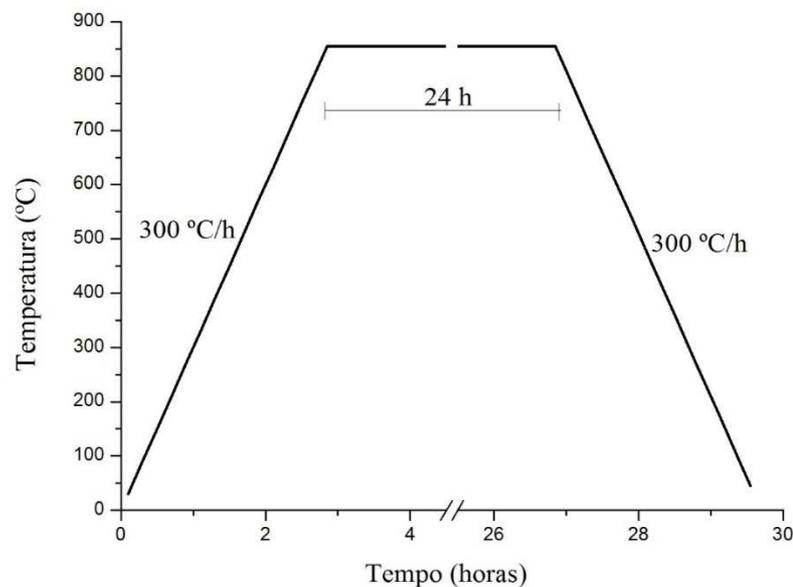


Figura 5.3 - Rampa de tratamento térmico do precursor para o tratamento com atmosfera com 10% de O_2 . Temperatura de patamar de $855\text{ }^\circ\text{C}$.

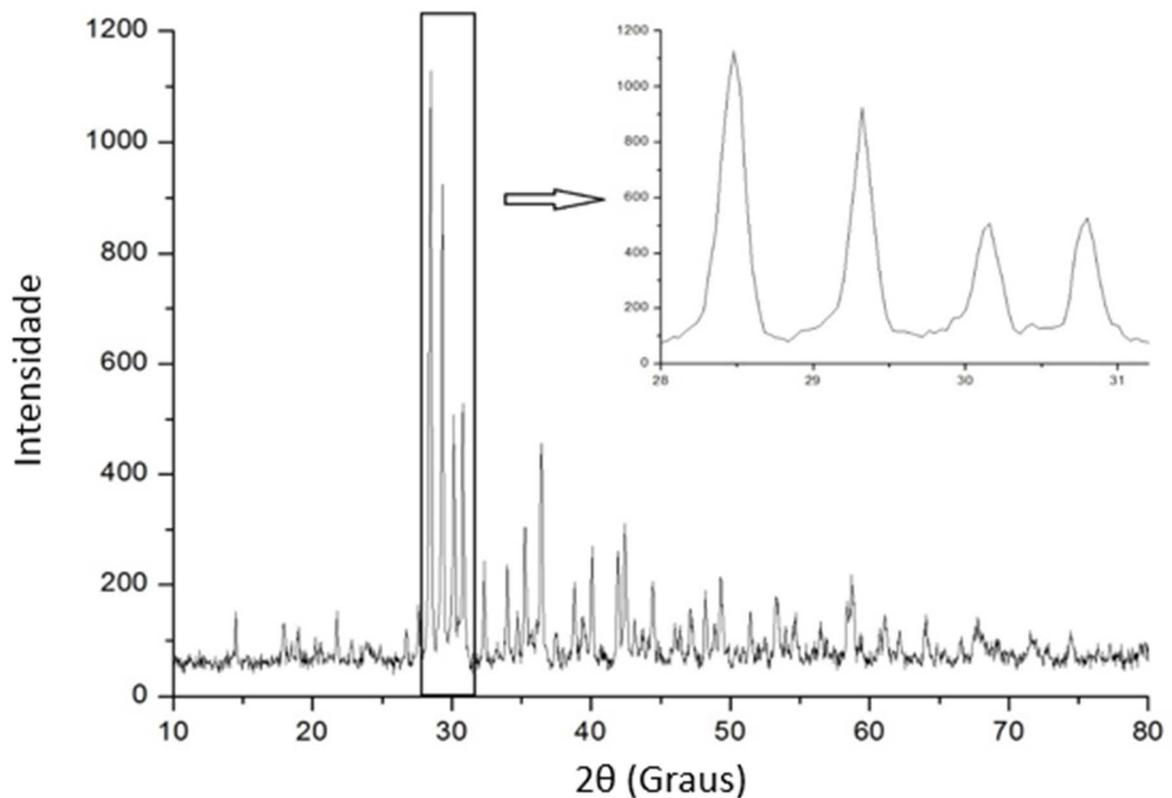


Figura 5.4 - Difratoograma do precursor de $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7+x}$ e uma aproximação dos quatro principais picos. Os dois últimos picos do gráfico em destaque estão com a mesma intensidade, indicando que o tratamento obteve o incremento das fases que o Cálcio estava conectado em estruturas diferentes do CaO .

5.2 Deposição em Filme Espesso

O filme espesso do precursor foi depositado em um substrato de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Figura 5.5) utilizando a técnica de Laser Ablation. Este substrato é um isolante e possui estrutura cristalina muito próxima ao supercondutor de (Hg,Re)-1223, com parâmetros de rede $a = b = 3,9240 \text{ \AA}$ e $c = 11,6710 \text{ \AA}$ contra $a = b = 3,8544 \text{ \AA}$ e $c = 15,6877 \text{ \AA}$ do supercondutor, também em uma rede tetragonal de simetria $P4/mmm$. O ângulo de ataque do feixe de laser foi de 30° em relação ao alvo e o substrato de cerâmica foi colocado na frente do alvo como mostra o esquema (Figura 5.6):

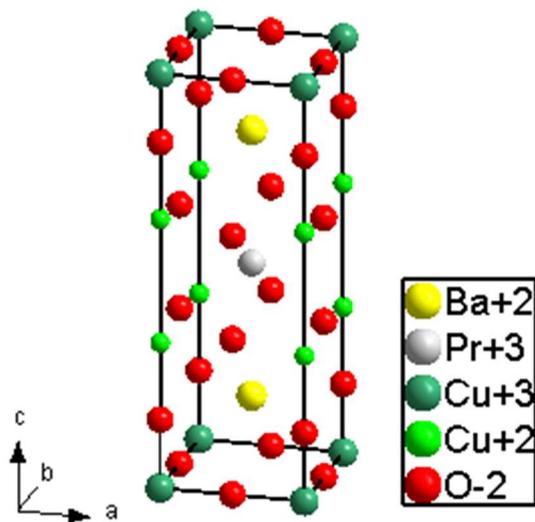


Figura 5.5 - Estrutura cristalina do substrato de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Os parâmetros de rede deste composto é muito próximo da estrutura do supercondutor $(\text{Hg,Re})\text{-1223}$.

A fabricação do substrato também foi feita em laboratório seguindo os mesmos cuidados e passos da fabricação do precursor. Misturou-se meio mol de óxido de praseodímio (Pr_2O_3 – 99,9% Alfa Aesar) com dois mol de carbonato de bário (BaCO_3 – 99,5% Alfa Aesar) e três mol de óxido de cobre (CuO – 99,7% Alfa Aesar), compactou-se o pó em um pastilhador de área retangular de $7\text{ mm} \times 30\text{ mm}$. Assim como o precursor, este material foi tratado em atmosfera de O_2 com a mesma rampa de tratamento da Figura 5.3.

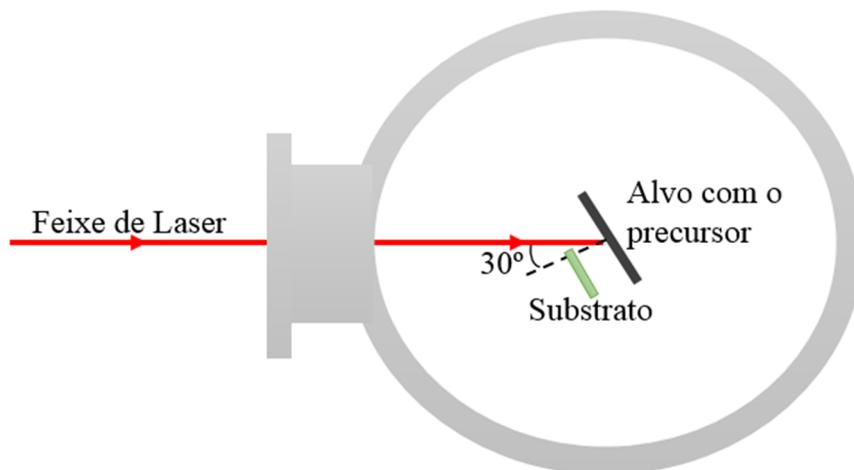


Figura 5.6 - Configuração utilizada para deposição no sistema de Laser Ablation. A distância entre alvo e precursor é de 10 mm.

A distância entre o alvo e o substrato foi de 10 mm e o ponto do feixe de laser possuía 2 mm de diâmetro. Foi utilizado 125 a 200 pulsações de laser a 10 Hz para evaporar o precursor, com a redução da energia do feixe para a ordem de (30 ± 10)

mJ em uma câmara de vácuo de 20 mbar. Quatro diferentes tipos de filmes finos foram produzidos utilizando 125, 150, 175 e 200 pulsações a 10 Hz.

A determinação da espessura do filme espesso não pode ser realizada utilizando a microscopia de eletrônico de varredura, pois não há contraste entre o precursor e o substrato, impossibilitando a medida. A espessura foi obtida indiretamente utilizando-se como referência um trabalho de deposição de filme de cobre em substrato de silicato [66] a fim de se obter nanopartículas deste elemento. Neste trabalho Rezende *et al.* relacionaram a espessura do filme com o número de pulsos e densidade de energia do LASER de Nd:YAG utilizando a microscopia eletrônica de varredura. A justificativa deve-se ao fato do cobre ser um metal presente em alta quantidade no supercondutor e possuir a maior temperatura de evaporação dos átomos (A exceção do Rênio, existente em apenas 0,18 mol contra 3 mol do Cobre).

5.3 Síntese do Supercondutor Hg,Re-1223

A maior dificuldade na fabricação de supercondutores de mercúrio é que à temperatura de síntese do sistema o Hg se vaporiza. Para evitar perdas de estequiometria de Hg, a amostra deve ser sintetizada em um ambiente fechado para que o vapor fique em contato com a amostra. A técnica utilizada neste doutorado chama-se CEM (*common encapsulation method* – em português Método de Encapsulamento Comum) e consiste em selar uma ampola de quartzo com a amostra dentro.

Utilizando o precursor devidamente caracterizado e na forma de filme espesso, foi iniciado o encapsulamento utilizando um tubo de quartzo com 8 mm de diâmetro interno. Para evitar reações da amostra com o quartzo, utilizou-se uma folha de ouro 99,999% enrolada na amostra. Juntamente com 0,82 mol de HgO. O filme espesso foi colocado dentro da ampola de quartzo para ser selada.

O volume interno da ampola deve ser cuidadosamente calculado para evitar que a pressão interna chegue a valores altos causando o rompimento do quartzo ou, de forma oposta, a pressão interna ser baixa dificultando a incorporação do mercúrio ao precursor. Considerando os estudos do preenchimento da ampola de quartzo feito por Sin *et al* [68], o fator de preenchimento (Do inglês *filling fator*) utilizado foi de $ff \approx 1,0 \text{ g/cm}^3$ para o conjunto precursor e substrato, ou $ff_{\text{Hg}} \approx 0,010 \text{ g/cm}^3$ para a massa de HgO [69].

Para o controle da atmosfera interna da ampola, foi utilizado uma bomba de vácuo de dois estágios durante uma hora de bombeamento e em seguida a ampola foi lacrada. Este procedimento preserva a estequiometria original e evita contaminações por CO₂ e/ou umidade.

Uma maneira de otimizar o CEM é complementá-lo com o método HIP (*High Isostatic Pressure* – em português “Alta Pressão Isostática”). Neste método, quando é necessário atingir pressões internas maiores que a ampola de quartzo suporte, a ampola é colocada no interior de um forno com controle de pressão isostática. Assim, a pressão interna é aumentada, favorecendo a reação e a diferença de pressão interna e externa diminui. O forno de altas pressões utilizado nesta tese e seu sistema de controle segue esquematizado na Figura 5.7.

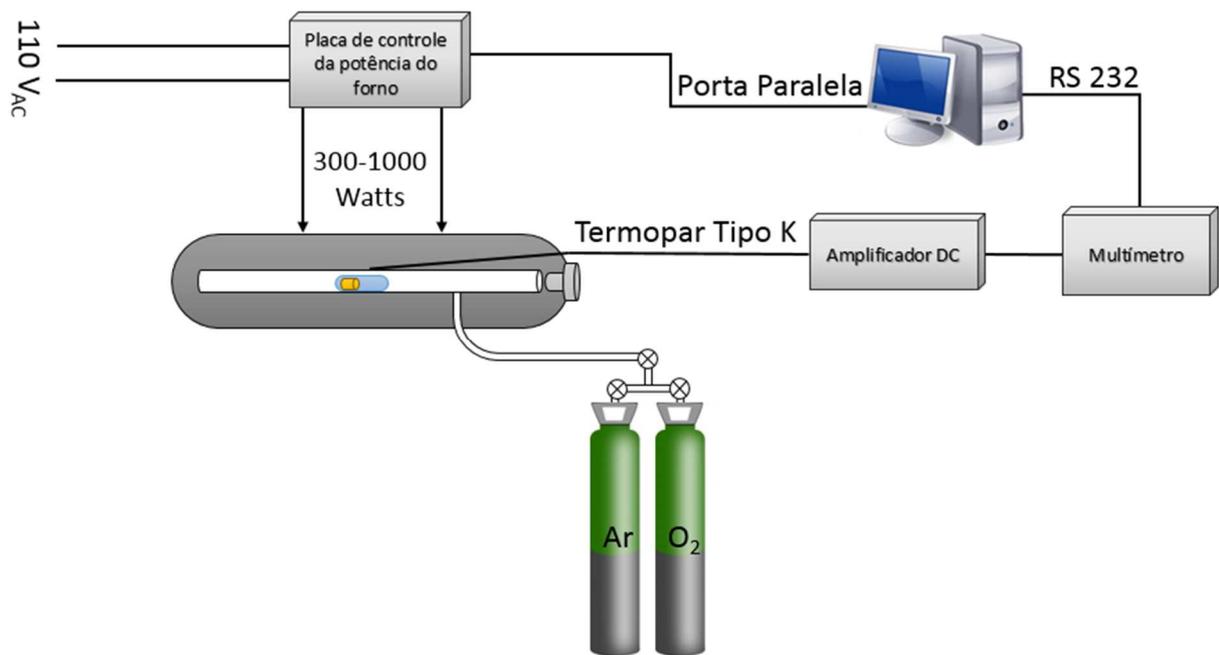


Figura 5.7 - Forno de altas pressões onde o precursor foi sintetizado utilizando o método CEM e HIP.

Segundo Sin *et al.*, [68], a ampola lacrada com HgO tem um súbito aumento de pressão em torno de 463 °C referente a vaporização do óxido de mercúrio. Logo após ser liberado para a atmosfera lacrada da ampola, o mercúrio é reabsorvido para a formação da fase espúria HgCaO₂. O aumento da pressão só ocorrerá novamente a temperaturas acima de 760 °C com a dissociação da fase HgCaO₂, liberando novamente oxigênio e mercúrio para atmosfera lacrada. Neste mesmo artigo, Sin *et al* encontraram que a temperatura da formação da fase supercondutora (Hg,Re)-1223 deve ser superior a 803 °C.

Levando-se em conta as informações levantadas por Sin *et al.*; os parâmetros de tratamento térmico no forno de altas pressões (Figura 5.8) foram:

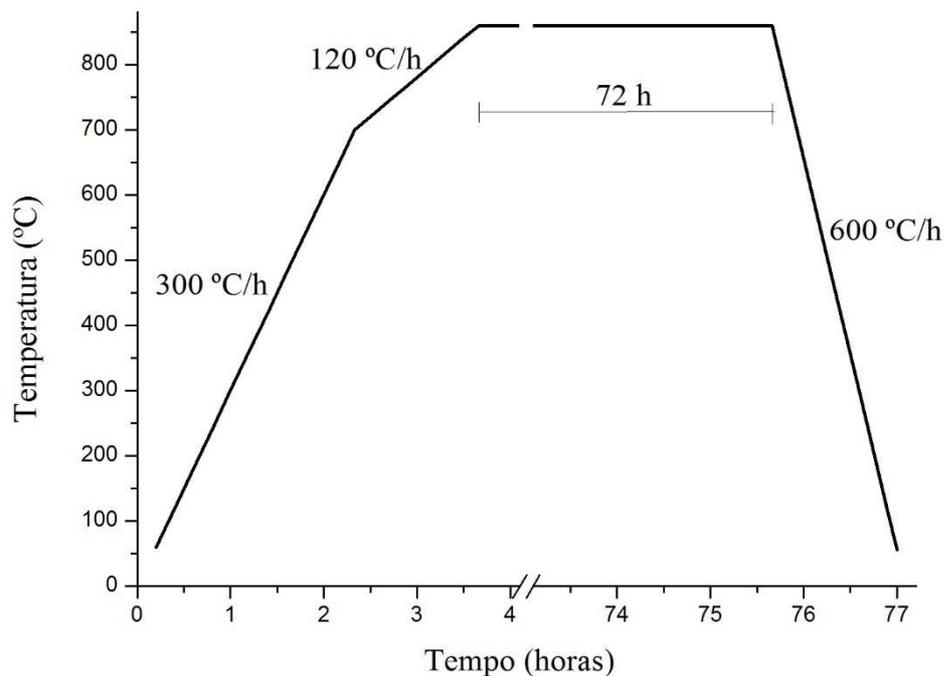


Figura 5.8 - Rampa de tratamento térmico para a síntese do supercondutor no forno de altas pressões.

- Taxa de aquecimento de 300 °C/h até o patamar de 700 °C e depois com uma taxa de 120 °C/h até o patamar de 865 °C, onde permaneceu por 72 horas;
- Taxa de resfriamento de 600 °C/h até a temperatura ambiente;
- Forno preenchido com 14 bar de Argônio para evitar o rompimento das ampolas durante a síntese.

A temperatura de patamar foi determinada como sendo a mais alta sem que ocorresse a liquefação da liga de ouro e mercúrio no interior da amostra e que aumentasse a cinética da formação da fase condutora.

Ao final da síntese, o filme espesso supercondutor foi submetido à difração de raios X para verificar a formação da fase supercondutora. Estes resultados estão disponíveis no próximo capítulo.

6 RESULTADOS

6.1 Difração de Raios X

Os filmes espessos de espessura 20 μm , 60 μm , 80 μm e 100 μm foram submetidos a técnica de difração de raios X e os difratogramas estão na Figura 6.1:

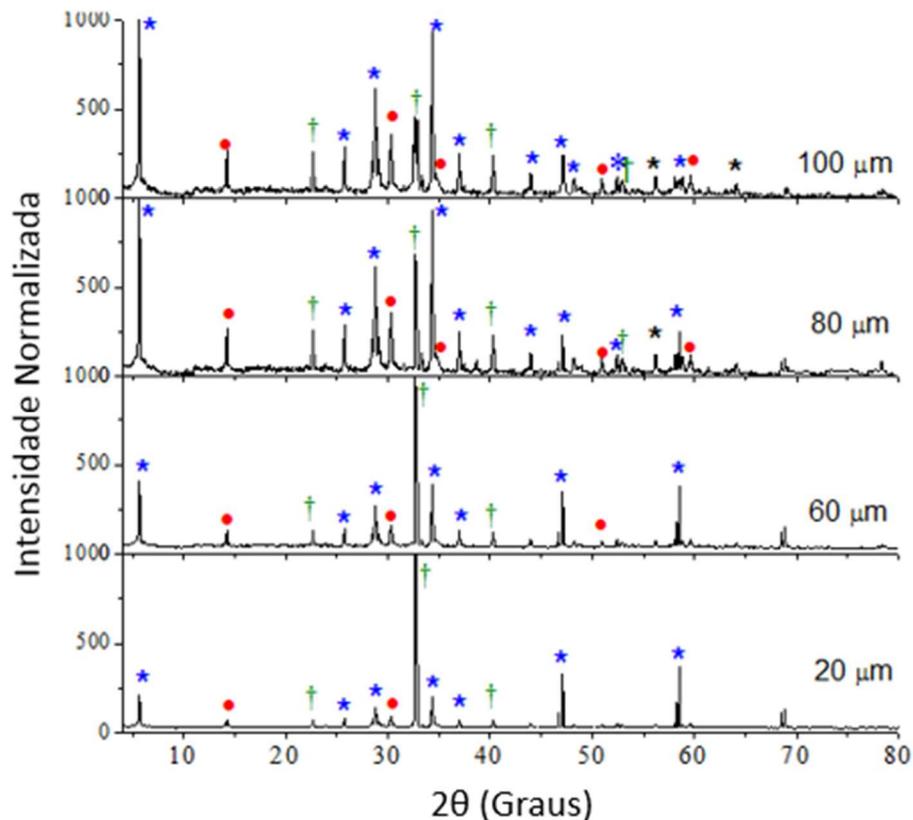


Figura 6.1 – Difratogramas normalizados para avaliação da qualidade do filme espesso depositado. Os picos do (Hg,Re)-1223 são representados pelo símbolo *, os picos do substrato $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ são representados por † e picos do HgCaO_2 simbolizados por •. * Simboliza os picos não identificados.

Nos difratogramas observa-se o incremento da fase supercondutora, principalmente pelo primeiro pico característico em $2\theta = 5,6^\circ$ referente a distância interplanar de $c = 15,6877 \text{ \AA}$ (ou ao plano 001). Uma ampliação deste pico (Figura 6.2) é possível notar a mesma coexistência de fases relatada por Passos. É possível notar também a redução das intensidades dos picos do substrato em $2\theta \approx 33^\circ$, indicando uma melhor distribuição do supercondutor na superfície avaliada. A fase espúria CaHgO_2 foi encontrada em todos os filmes espessos, indicando que a oxigenação ideal do precursor não foi alcançada.

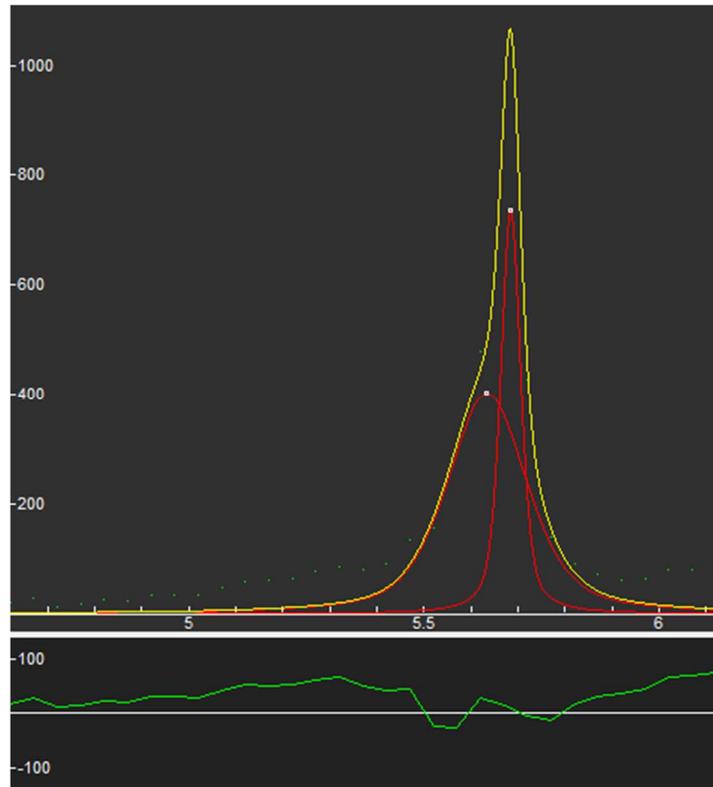


Figura 6.2 - Coexistência das fases Hg-1223 e (Hg,Re)-1223 observado no pico do plano (001). A cela cristalina sofre uma compressão ao ser dopada com rênio.

Com a predominância da fase supercondutora no filme de maior espessura (100 μm), depositado com 200 pulsações, as demais amostras foram descartadas. Esta escolha também baseia-se na penetração das ondas submilimétricas que chega ao máximo de 150 μm .

6.2 Corrente Crítica do Filme Espesso

A Figura 6.3 apresenta a curva característica voltagem em função corrente elétrica do filme espesso de $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ com 100 μm para a temperatura entre 121 K e 135 K.

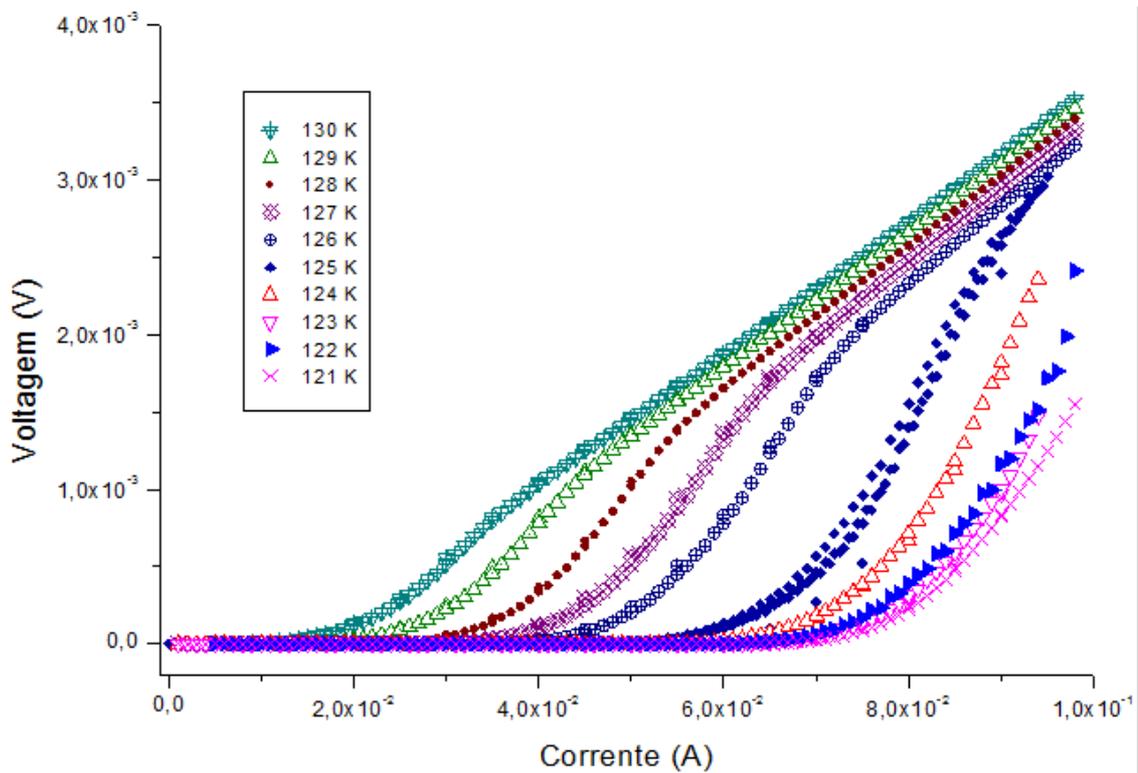


Figura 6.3 - Medida de corrente crítica para o filme espesso de $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$.

Os resultados apresentam valores nos quais o incremento da corrente elétrica não gerou diferença de potencial medida no voltímetro, indicando que o filme espesso estava na fase supercondutora. Acima de um valor limite, I_c , foi possível detectar diferenças de potencial que indicam uma transição para uma fase resistiva devido à transição das junções de grãos e de pequenos grãos. Acima de certo valor é possível acompanhar uma tendência linear em alguma das curvas, o que indica que toda amostra já foi transicionada para o estado resistivo.

Para a faixa de temperatura de 77K a 135 K, a densidade de corrente crítica J_c foi definida utilizando o critério do campo elétrico de $1 \mu\text{V}/\text{mm}$. O resultado obtido está plotado na Figura 6.4 e indica a densidade corrente máxima de $39 \text{ A}/\text{cm}^2$. Passos [38] encontrou na amostra otimamente dopada (Com fase residual não supercondutora de 4 %) a densidade de corrente crítica $47 \text{ A}/\text{cm}^2$ para a temperatura de 95 K. Isto indica que a presença da fase espúria CaHgO_2 diminuiu a densidade de corrente crítica por formar pontos de dissipação de corrente na amostra.

Os testes foram repetidos por duas vezes para a confirmação de resultados, confirmando a reversibilidade do sistema já observada por Passos [47] para este regime de baixa densidade de corrente.

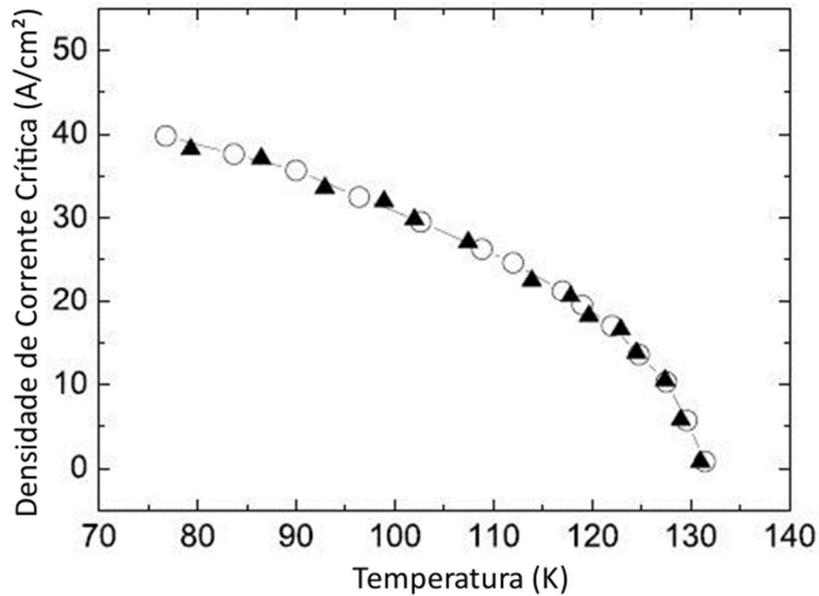


Figura 6.4 – Densidade de corrente crítica da amostra de Hg-1223. O teste foi realizado três vezes para confirmação de resultados e da reversibilidade do sistema. O símbolo triângulo representa as medidas do filme espesso e os círculos as medidas do mesmo composto em *bulk* [47].

Para aplicações práticas como o misturador de frequências a densidade de corrente crítica J_c é um dos parâmetros que devem ser otimizados em um supercondutor granular de alta temperatura crítica. A J_c de um filme espesso policristalino supercondutor, a exemplo do *bulk*, é limitado pelos limites de grão (regiões intergranulares) e defeitos de grão (regiões intragranulares) como defeitos pontuais, deslocamentos, fraturas, etc [70].

O filme espesso de (Hg,Re)-1223 mostra uma junção supercondutor-isolante-supercondutor (SIS) como a encontrada no *bulk* cerâmico do mesmo material [47] pois a Figura 6.4 mostra o mesmo comportamento que permitiu Passos a caracterizar as junções do *bulk* como sendo S-I-S. A característica da curva de corrente crítica não revelam nenhuma melhora se comparado às amostras em *bulk*. A reprodução destes resultados de Passos reforça o pensamento de que o mecanismo de transporte e a estrutura cristalina dos supercondutores em *bulk* e filme espesso são similares.

Considerando o uso em um limitador de corrente supercondutor, o filme espesso possui vantagens semelhantes comparada ao *bulk* exceto pela menor área transversal e, conseqüentemente, menor corrente crítica. Para a maioria das aplicações eletrônicas baseadas no sistema (Hg,Re)-1223 de temperatura crítica de

135 K, o filme espesso apresenta a mesma temperatura operacional de 102 K (0,7 T_c) do *bulk*.

Em particular, o supercondutor sintetizado nesta tese apresentou impurezas espalhadas aleatoriamente ao longo do filme espesso. Se por um lado as impurezas prejudicam o incremento dos parâmetros supercondutores (como densidade de corrente crítica), elas são capazes de aumentar a resistência do filme espesso no estado normal. Este efeito é o desejado na aplicação de limitadores de corrente, pois o aumento da impedância do limitador diminui a corrente que atravessa o circuito [71].

De acordo com as características citadas acima, este filme pode ser aplicado em um receptor heterodino criogênico, trabalhando como um misturador submilimétrico usado de 70 GHz até 1,2 THz, com boa performance, levando-se em conta a característica da junção SIS e a boa relação sinal-ruído.

7 CONCLUSÃO

Pela primeira vez foi produzido um filme espesso do supercondutor de $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$. Este filme foi obtido através da deposição do precursor de $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ em um substrato de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ utilizando a técnica de Ablação a Laser. A formação da fase supercondutora ocorrer durante no tratamento térmico do filme espesso em atmosfera de mercúrio utilizando a técnica do encapsulamento no tubo de quartzo. Os resultados das medidas de difração de raios X indicaram que o filme espesso sintetizado possui a fase espúria de CaHgO_2 e os resultados das medidas de corrente crítica do filme espesso determinaram a corrente crítica em função da temperatura e o comportamento é característico de uma junção supercondutor-isolante-supercondutor (SIS). Após repetidas medidas de transporte o filme espesso não perdeu suas características elétricas, mantendo o mesmo comportamento da corrente crítica, o que garante que a estequiometria original foi mantida. Levando-se em conta que não há melhoria da densidade de corrente crítica do filme espesso comparado ao *bulk*, sugere-se que o procedimento realizado nesta tese pode ser aplicado para a construção das aplicações eletrônicas baseadas no supercondutor (Hg,Re)-1223. Como exemplos é sugerido as aplicações em dispositivos de limitação de corrente e misturadores de frequência supercondutores funcionando de 70 GHz a 1,2 THz com uma baixa taxa de sinal ruído.

8 TRABALHOS FUTUROS

Devido a longa etapa de criação e adaptação da estrutura de deposição e síntese dos filmes, sugere-se para dar prosseguimento a investigação de filmes espessos do supercondutor (Hg,Re)-1223 deve-se:

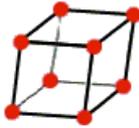
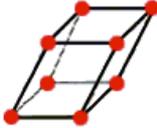
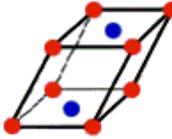
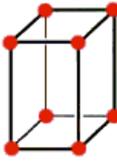
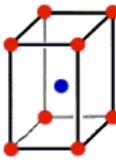
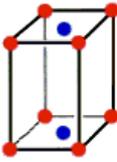
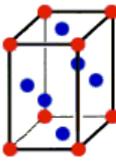
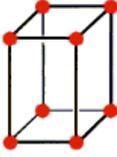
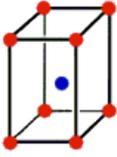
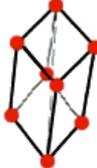
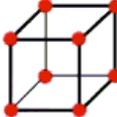
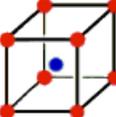
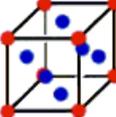
- Produzir um filme sem fase espúria;
- Analisar a morfologia, tamanho e a orientação dos grãos com medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar a porosidade do substrato;
- Verificar se o filme possui orientação preferencial para o plano (001);
- Analisar a melhor espessura do filme para a penetração de ondas submilimétricas;
- Fazer o refinamento de Rietveld no material;
- Estudar a nucleação e o crescimento das fases nos filmes;

Confirmar se a estrutura de grãos e cristalina do filme espesso é a mesma obtida por Passos.

APENDICE I – REDES DE BRAVAIS E GRUPOS DE SIMETRIA

As celas unitárias dos sete sistemas cristalinos presentes na Tabela 8.1 estão esboçadas de acordo com seus parâmetros de rede. Os parâmetros de cela unitária são utilizados com os símbolos a , b e c , e os ângulos θ_1 , θ_2 e θ_3 representam, respectivamente, os ângulos formados pelos eixos b e c , c e a , a e b .

Quando a cela unitária possui unicamente pontos reticulares nos vértices, é chamada primitiva P (exceto pelo sistema romboédrico que se utiliza a letra R). Este sistema primitivo formam 7 celas unitárias. As demais 7 estruturas não primitivas são formadas por celas unitárias com retículos de corpo centrado (I), de face centrada (F) e de base centrada (A , B ou C) de acordo com a face que possui o retículo.

Rede de Bravais	Parâmetros	Simplex (P)	Corpo Centrado (I)	Base Centrada (A, B ou C)	Face Centrada (F)
Triclínica	$a \neq b \neq c$ $\theta_1 \neq \theta_2 \neq \theta_3$				
Monoclínica	$a \neq b \neq c$ $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$ $\theta_3 \neq 90^\circ$				
Ortorrômbica	$a \neq b \neq c$ $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 90^\circ$				
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 90^\circ$				
Trigonal ou Romboédrico	$a = b = c$ $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 < 120^\circ$				
Cúbica	$a = b = c$ $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 90^\circ$				

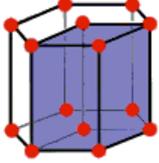
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\theta_1 = 120^\circ$ $\theta_2 = \theta_3 = 90^\circ$	
-----------	--	---

Tabela 8.1 - As quatorze redes de Bravais e seus parâmetros

Além disto, os cristais podem ser classificados segundo grupos pontuais de operações de simetria. No total são 32 grupos pontuais cristalográficos que aplicados às 14 redes de Bravais resultam em 230 grupos espaciais que descrevem, de maneira única, todo o arranjo de objetos idênticos dispostos em um retículo periódico infinito. Para facilidade de acesso a informação, cada grupo recebeu um número único de identificação, sendo, por exemplo, a simetria $P4/mmm$ o número 123.

Este trabalho ficou restrito ao uso dos símbolos internacionais (Símbolos de Hermann-Mauguin) em notação reduzida para designar as simetrias de grupo pontual. Abaixo seguem algumas descrições para as notações utilizadas:

- n – simetria de rotação para $2\pi/n$ em um eixo central. n fica restrito aos números 1 (identidade), 2, 3, 4 e 6.
- m – simetria de plano de espelhamento (do inglês *mirror*, de espelho). Pode possuir até três simetrias de espelhamento, cada uma em um eixo cristalográfico.
- \bar{n} – simetria de inversão rotatória para $2\pi/n$. É a junção da operação de rotação já descrita seguida de uma inversão em relação à origem. n novamente fica restrito aos números 1, 2, 3, 4 e 6.

Além destas operações descritas acima, existem outras que são composições das anterior com uma translação: rotação helicoidal, reflexão deslizante, rotorreflexão e rotoinversão. Para maiores detalhes destas operações, o leitor poderá consultar [72]

Como este trabalho ficou restrito a simetria mais comum dos cupratos supercondutores, a Figura 8.1 demonstra os elementos de simetria do grupo espacial $P4/mmm$.

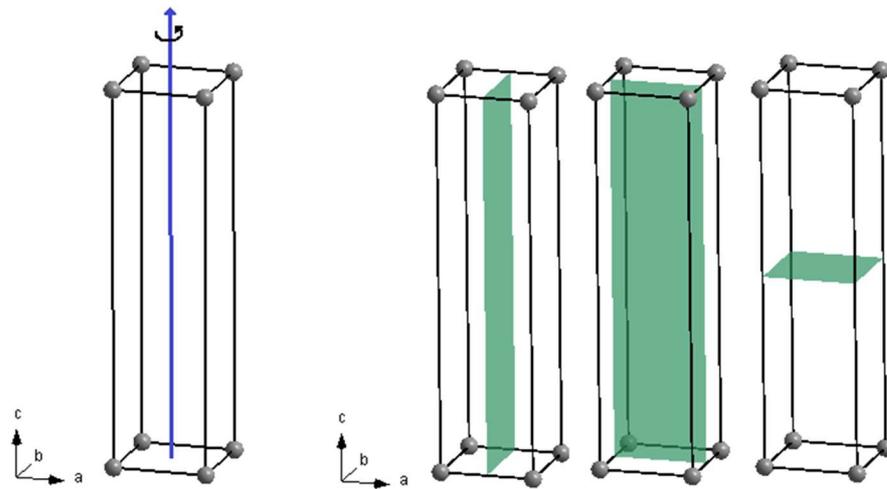


Figura 8.1 - Simetria $P4/mmm$ de um sistema tetragonal primitivo P . A esquerda o eixo de rotação no qual há simetria a cada 90° , de notação 4 . A direita os três planos de espelhamento (Símbolos m), o primeiro perpendicular ao eixo a , o segundo ao eixo b e o terceiro ao eixo c .

APENDICE II – DETERMINAÇÃO DA VALÊNCIA DO COBRE UTILIZANDO DADOS DA OXIGENAÇÃO.

Tomando como exemplo a fórmula química $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,16}$, sabe-se que a valência do átomo de Mercúrio, Bário, Cálcio e Oxigênio são fixas nos valores +2, +2, +2 e -2, respectivamente. O Cobre pode assumir a valência +2 ou +3, dependendo do composto que está inserido.

Nos supercondutores o Cobre assume as duas valências devido a injeção de elétrons provindos dos reservatórios de cargas. Caso todos átomos de cobre possuam valência +2, não haveria mobilidade de cargas por todos átomos estarem “completos”. O mesmo raciocínio se aplica com todos átomos com valência +3, estando todos descarregados.

Sabendo que a valência do cobre deve estar entre +2 e +3, e que o composto deve estar em equilíbrio químico com valência nula, temos a equação:

$$Va(Hg) + 2Va(Ba) + 2Va(Ca) + 3Va(Cu) + 8,16Va(O) = Va(Composto)$$

$$(+2) + 2(+2) + 2(+2) + 3Va(Cu) + 8,16(-2) = 0$$

$$2 + 4 + 4 + 3Va(Cu) - 16,32 = 0$$

$$3Va(Cu) = 6,32$$

$$Va(Cu) = 2,107$$

Para obter a valência através deste método é necessário conhecer com precisão a quantidade de cada elemento da fórmula química, principalmente a quantidade de oxigênio extra (Muitas vezes representado pelo x em O_{8+x}). Estes dados encontram-se principalmente em artigos que realizaram medidas de difração de nêutrons em suas amostras.

Outra dificuldade para este cálculo é quando o composto é dopado com outro elemento de valência não inteira como o Rênio. Neste caso é comum utilizar outra técnica que permite inferir o valor da valência do elemento estudado, como a técnica de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, que em português chama-se Absorção de Raios X Próximo a Borda).

REFERÊNCIAS

- [1] KAMMERLING ONNES, H. The superconductivity of mercury. **Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden**, N. 124c, 1911.
- [2] POOLE, C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J. **Superconductivity**, 2. Ed. Londres: Elsevier, 2007.
- [3] Laboratório de Aplicações de Supercondutores. MagLev Cobra. Disponível em: <http://www.maglevcobra.coppe.ufrj.br/> , Acesso em 04/03/2014.
- [4] The Official site of the Nobel Prize. Lições de Onnes. Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1913/onnes-lecture.pdf, Acesso em 05/10/2013
- [5] MATTHIAS, B. T.; GEBALLE, T. H.; WILLENS, R. H.; CORENZWIT, E.; HULL, G. W. **Superconductivity of Nb₃Ge**, *Physical Review*, V. 139, n. 5A, p. 1501-1503, 1965.
- [6] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER J. R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, V. 108, n. 5, p. 1175-1204, 1957.
- [7] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, 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, 1986.
- [8] UCHIDA, S. *et al.* "High T_c superconductivity of La-Ba-Cu oxides", **Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters**, V. 26, n. 1, p. 1-2, 1987.
- [9] CHU, C. W. *et al.* "Superconductivity at 52,5 K in the Lanthanum-Barium-Copper-Oxide System". **Science**, V. 235, p. 567-569, 1987.
- [10] CAVA, R. J. *et al.* "Crystal structure of the high-temperature superconductor La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ above and below T_c", **Physical Review B**, V. 35, n. 13, p. 6716-6720, 1987.
- [11] TARASCON, J. M. *et al.* "Superconductivity at 40 K in the oxygen-defect perovskites La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}", **Science**, V. 235, n. 4794, p. 1373-1376, 1987.
- [12] CHU, C. W. *et al.* "Superconductivity at 52,5 K in the Lanthanum-Barium-Copper-Oxide System". **Science**, V. 235, p. 567-569, 1987.
- [13] M. KURISU *et al.*; "Effect of Hydrostatic Pressure on the Superconducting Transition Temperature of (La_{1-x}Ba_x)₂CuO_{4-y} with x=0.075" **Japanese Journal of Applied Physics**, V. 26, P. L361, 1987.
- [14] C. W. CHU *et al.*; "Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system" **Physical Review Letters**, V. 58, p. 405, 1987.

- [15] N. TANAHASHI *et al.*; “The Strontium Content Dependence of Pressure Effect in $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ ” **Japanese Journal of Applied Physics**, V. 28, p. L762, 1998.
- [16] CHU, C. W. *et al.* Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, **Physical Review Letter**, V. 58, n. 9, p. 908-910, 1987.
- [17] FERNANDES, A. A. R. *et al.*; “Effect of physical and chemical pressure on the superconductivity of high-temperature oxide superconductors” **Physical Review B**, V. 44, p. 7601, 1991.
- [18] CHU, C. W. *et al.* “High-pressure study on 60- and 90-K $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ” **Physical Review B**, V. 37, p. 9730, 1988.
- [19] BORGES, H. A. *et al.*; “Comparison of the pressure dependencies of T_c in the 90-K superconductors $RBa_2Cu_3O_x$ (R=Gd,Er and Yb) and $YBa_2Cu_3O_x$ ” **Physical Review B**, V. 36, p. 2404, 1987.
- [20] BUCHER, B. *et al.* “Strong pressure dependence of T_c of the new 80 K phase $YBa_2Cu_4O_{8+x}$ ” **Physica C**, V. 157, p. 478-482, 1989.
- [21] MAEDA, A. *et al.* “Magnetic-field penetration depth and the lower critical field of the quasi-two-dimensional superconductor $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ ” **Physical Review B**, V. 46, p. 14234-14237, 1992.
- [22] LEE, W. C. *et al.* “Magnetic properties and superconducting-fluctuation diamagnetism above T_c in $Bi_{2-x}Pb_xSr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$) and $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ($x=0.2, 0.25$)” **Physical Review B**, V. 43, p. 457-462, 1991.
- [23] LI, Q. *et al.* “Two-dimensional fluctuations in the magnetization of $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ” **Physical Review B**, V. 46, p. 5857-5860, 1992.
- [24] NING, H. “Magnetic penetration depth in high- T_c superconducting $Tl_2Ca_1Ba_2Cu_2O_{8-\delta}$ single crystals” **Journal of Superconductivity**, V. 5, p. 503, 1992.
- [25] Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Superior. Base de Estruturas Cristalinas. Disponível em: <http://bdec.dotlib.com.br/> Acesso em: 12/04/2014.
- [26] THOMPSON, J. R. “Vortex fluctuations, magnetic penetration depth, and H_{c2} in Hg- and Tl-based high- T_c superconductors” **Physical Review B**, V. 48, p. 14031-14034, 1993
- [27] PUTILIN, S. N., BRYNTSE, I. e ANTIPOV, E. V. “New complex copper oxides: $HgBa_2RCu_2O_7$ (R = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Y)” **Material Research Bulletin**, V. 26, p. 1299, 1991.
- [28] PUTILIN, S. N. *et al.* “Superconductivity at 94 K in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ ”, **Nature**, V. 362, n. 6417, p. 226-228, 1993.

- [29] KLEHE A. K. *et al.* “Hydrostatic pressure dependence of the superconducting transition temperature of $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ” **Physica C**, V. 223, p. 313-320, 1994.
- [30] NOVIKOC, D. L.; MRYASOV, O. N.; FREEMAN A. J. “Anisotropic compressibility and effects of pressure on the electronic structure and T_c of Hg-based superconductors” **Physica C**, V. 222, p. 38-46, 1994.
- [31] SCOTT, B. A. *et al.*; “Layer dependence of the superconducting transition temperature of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$ ” **Physica C**, V. 255, p.180, 1995.
- [32] KOPNIN, E. M. *et al.*; “Suppression of superconductivity in Hg-1223 and Hg-1234 by partial replacement of Hg by carbon” **Physica C**, V. 243, p. 222, 1994.
- [33] LOUREIRO, S. M. *et al.*; “Suppression of superconductivity and the overdoped region in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ” **Physica C**, V. 243, p. 1, 1994.
- [34] SHIMOYAMA, J. *et al.*; “Interlayer distance and magnetic properties of Hg-based superconductors” **Physica C**, V. 235-240, p. 2795, 1994.
- [35] YAMAURA, K. *et al.*; “High-pressure synthesis and superconductivity of a Ba free mercury-based superconductor ($\text{Hg}_{0.75}\text{Re}_{0.25}$) $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ” **Physica C**, V. 246, p. 351, 1995.
- [36] ORLANDO, M. T. D., **Comparação entre pressão química e pressão hidrostática em supercondutores do tipo (Hg,Re)-1223**. Tese (Doutorado em Ciências Físicas), Programa de Pós-Graduação em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 1999.
- [37] PASSOS, C. A. C. *et al.*; “Phase segregation of (Hg,Re)-1223 superconductor”, **Physica C**, V.460-462, p. 1182-1183, 2007.
- [38] PASSOS, C. A. C., **Investigação do Diagrama de Fases do Supercondutor (Hg,Re)-1223 através de Medidas de Transporte.**, 2007 161f. Tese (Doutorado em Ciências Físicas), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.
- [39] BORGES, F. S. **Elementos de Cristalografia**, Lisboa; Fundação Calouste Gulbenkian, 2ª Edição, Cap. 13, p. 446-450.
- [40] JOSEPHSON, B. D. “Possible new effects in superconductive tunneling” **Physical Letters**, V. 1, p. 251-253, 1962.
- [41] The Official site of the Nobel Prize. Lições de Josephson. Disponível em: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1973/josephson-lecture_new.pdf (acesso em 09/02/2014)
- [42] AMBEGAOKAR, V.; BARATOFF A. “Tunneling between superconductors” **Physical Review Letters**, V. 10, p. 486-489, 1963.
- [43] CLEM, J. R. *et al.* “Ambegaokar-Baratoff-Ginzburg-Landau crossover effect on the critical current density of granular superconductors” **Physical Review B**, V. 35, p. 6637-6642, 1987.

- [44] VRIES, J. W. C *et al.* Analysis of the critical current density in high- T_c superconducting films. **Physica C**, V. 157, p. 406-414, 1989.
- [45] SIN, A. *et al.* "Improvement of superconducting (Hg,Re)-1223 ceramics synthesised by sealed quartz tube technique" **Physica C**, V. 328, p. 80-88, 1999.
- [46] FERNANDES, A. A. R. *et al.* "Scaling of critical currents in high-temperature superconducting superlattices and films" **Applied Physics Letters**, V. 61, p. 3181-3183, 1992.
- [47] PASSOS, C. A. C. *et al.* "Effects of oxygen content on the pinning energy and critical current in the granular (Hg,Re)-1223 superconductors" **Physica C**, V. 419, p. 25-31, 2005.
- [48] PASSOS, C. A. C. *et al.* "Application of the (Hg,Re)-1223 ceramic on superconducting fault current limiter" **Physica. C**, V. 460, p. 1451-1452, 2007.
- [49] SPACE TELESCOPE SCIENCE INSTITUTE. Telescópio Espacial Hubble – NICMOS (Near Infrared Camera and Multi-Object Spectrometer, <http://www.stsci.edu/hst/nicmos> Acesso 19/02/2014.
- [50] PEETERS, Z. *et al.* "The Astrobiology of Nucleobases", **The Astrophysical Journal**, V. 593, p. 129-132, 2003.
- [51] HAMMAR, A. *et al.* "Terahertz Direct Detection in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Microbolometers" **IEEE Transactions on Terahertz Science Technology**, V. 1, Seção 2, 2011.
- [52] DAYEM, A. H. e MARTIN, R. J., Quantum interaction of microwave radiation with tunneling between superconductors. **Physical Review Letter**, V. 8, N. 6, p. 246-248.
- [53] BARYSHEV, A e WILD, W. "Basic Detection Techniques Front-end Detectors for the Submm". www.astro.rug.nl/~peletier/AB_Submm_Detectors10Oct2011-p1.ppt. Acesso 19/02/2014.
- [54] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2 ed, Massachusetts, Addison-Wesley, 1978
- [55] JENKINS, R. e SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray powder diffractometry**, 1 ed., New York: A Wiley-Interscience, 1978.
- [56] Certificate of Analysis, Standard Reference Material 676, Alumina Internal Standard (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland). https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=676 (Acesso 17/02/2014).
- [57] M. WOJDYR "Fityk: a general-purpose peak fitting program" **Journal of Applied Crystallography**, V. 43, P. 1126-1128, 2010..
- [58] ICDD: Powder Diffraction File. [S.I.]: International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, 2005.

- [59] HAIMAN, T. H. "Stimulated Optical Radiation in Ruby" **Nature**, V. 187, P. 493-494, 1960.
- [60] CHRISEY, D.B. e HUBLER, G.K., **Pulsed Laser Deposition of Thin Film**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [61] HANABUSA, M. "Unique Features of Laser Ablation" **Materials Research Society Proceedings**, V. 285, p. 447, 1993.
- [62] SINGH, R.K., TIWARI, P. e NARAYAN, J. "Nature Of Pulsed Laser Deposition Technique And In-Situ Processing Of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Superconducting Thin Films" **Proceedings SPIE**, Processing of Films for High Tc Superconducting Electronics, V. 182, 1990.
- [63] INAM, A. *et al.* "As-deposited high T_c and J_c superconducting thin films made at low temperatures" **Applied Physics Letters**, V. 53 (10), p. 908-910, 1988.
- [64] SIN, A. *et al.*; "Establishment of strongly overdoped states in the $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ superconductors" **Superconductor Science Technology**, v. 12, p. 14790-14796, 1997.
- [65] LOUREIRO, S. M. *et al.*; "The importance of the precursor in high-pressure synthesis of Hg-based superconductors". **Physica C**, p. 94-100, 1996.
- [66] REZENDE, D. C. J., ORLANDO, M. T. D. e WERNECK, M. M., "Formation of Copper Nanoparticles and Thin Film by Laser Ablation" *A ser publicado*.
- [67] PASSOS, C. A. C. *et al.*; "Effects of oxygen content on the properties of $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ superconductor" **Superconductor Science Technology**, V. 15, p. 1177-1183, 2002.
- [68] SIN, A. *et al.*; "Pressure-controlled synthesis of the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ superconductor" **Advanced Materials**, V. 10, p. 1126-1129, 1998.
- [69] ORLANDO, M. T. D. *et al.*; " $\text{Hg}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ superconductor: sample preparation and transport properties under hydrostatic pressure" **Physical Review B**, V.13, p. 140-147, 2000.
- [70] BABCOCK, S.E. e VARGAS, J.L., "The nature of grain boundaries in the high- T_c superconductors" **Annual Review Material Science**, V. 25, p.193-222, 1995.
- [71] E. Mendoza, T. *et al.*; "Extremely high current-limitation capability of underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor", **Applied Physics Letters**, V. 83, p. 4809-4811, 2003.
- [72] International Union of Crystallography, **International Table for Crystallography**. Disponível em: <http://it.iucr.org/> Acesso 21/01/2013.